

4. Schwefelhaltige Verbindungen

Übersicht

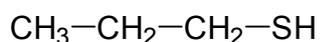
Stoffklasse	Formel	OZ	Stoffklasse	Formel	OZ
Thiole	R-SH	-II	Sulfonsäuren	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{O} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{S} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{O} \end{array}$	+IV
Sulfide	R-S-R	-II	Sulfonyl-halogenide	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{O} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{S} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{X} \quad \text{O} \end{array}$	+IV
Disulfide	R-S-S-R	-I	Sulfonsäure-ester	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{O} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{S} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{R-O} \quad \text{O} \end{array}$	+IV
Sulfoxide	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \quad \diagdown \\ \quad \text{S}=\text{O} \\ \quad \diagup \\ \text{R} \end{array}$	O	Sulfonamide	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{O} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{S} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{O} \end{array}$	+IV
Sulfone	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{O} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{S} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{O} \end{array}$	+II			

4.1. Thiole

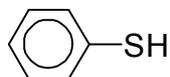
Die Thiole sind die Schwefelanalogen von Alkoholen und Phenolen. Die OH-Gruppe ist durch eine SH-Gruppe ersetzt.

Nomenklatur

Die Namengebung erfolgt durch Anhängen des Suffixes **-thiol** an den Stammnamen.

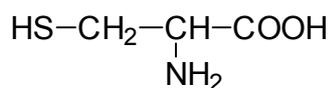


Propanthiol



Benzenthionol (Thiophenol)

Als Präfix heisst die SH-Gruppe **Mercapto-**.



2-Amino-3-mercapto-propansäure

Eigenschaften

Thiole sind lipophile Flüssigkeiten mit erheblich niedrigerem Siedepunkt als die entsprechenden Alkohole.

Wegen der kleineren EN des Schwefels sind die H-Brücken nicht so stark ausgebildet.

Ähnlich dem Schwefelwasserstoff sind die Thiole giftig.

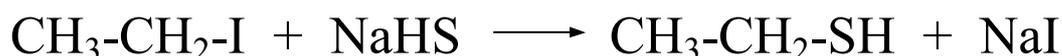
Sie besitzen in verschwindend kleinen Konzentrationen einen durchdringenden, widerwärtigen Geruch.

Die Thiole sind tierischen und pflanzlichen Ursprungs. Die SH-Gruppe kommt in Peptiden, Proteinen und im Erdöl vor.

Herstellung

Sie werden aus Halogenalkanen durch Substitution mittels Natriumhydrogensulfid hergestellt.

Beispiel: Herstellung von Ethanthiol



Reaktionen

Acidität

Der unterschiedlichen Säurestärke von H_2S und H_2O entsprechend reagieren Thiole stärker sauer als Alkohole. Bereits mit Natronlauge liefern sie Natriumthiolate.

Beispiel: Bildung von Natriumethanthiolat



Oxidationen

Im Gegensatz zu Alkoholen erfolgt die Oxidation von Thiolen nicht am C-Atom der C-S-Bindung, sondern am S-Atom.

An der Luft und mit milden Oxidationsmitteln werden Thiole zu Disulfiden oxidiert.

Beispiel: Luftoxidation von Ethanthiol

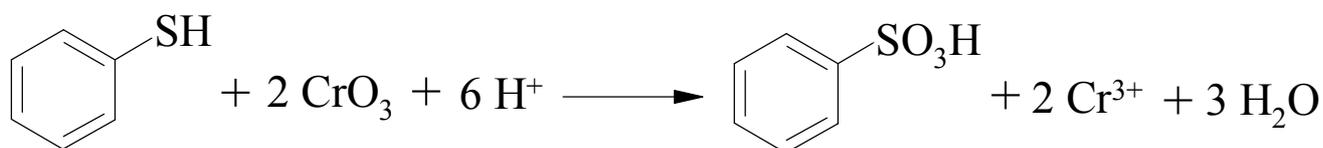


In der Iodometrie wird die leichte Oxidierbarkeit der Thiole zu deren quantitativen Bestimmung genutzt.



Unter Einwirkung von starken Oxidationsmitteln werden Thiole zu Sulfonsäuren oxidiert.

Beispiel: Oxidation von Benzenthiole mit Chromtrioxid in saurem Milieu.

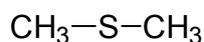


4.2. Sulfide

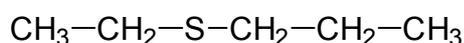
In Sulfiden (Thioethern) verbindet ein S-Atom zwei KW-Reste.

Nomenklatur

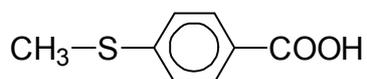
Die Namengebung erfolgt durch Voranstellen des Präfixes **Alkylthio-** an den Namen der Stammverbindung.



Methylthiomethan, Dimethylsulfid



Ethylthiopropen, Ethylpropylsulfid

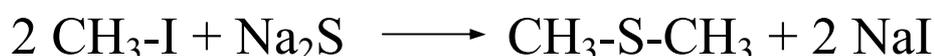


4-Methylthiobenzencarbonsäure

Herstellung

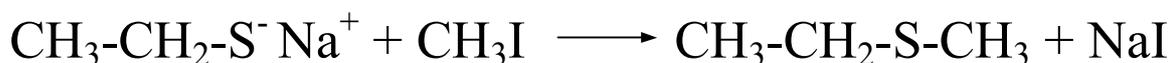
Symmetrische Sulfide werden durch Substitution von Halogenalkanen mit Natriumsulfid hergestellt.

Beispiel: Herstellung von Methylthiomethan



Gemischte Sulfide erhält man durch Umsatz von Halogenalkanen mit Natriumthiolaten.

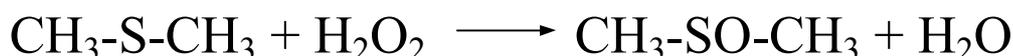
Beispiel: Herstellung von Methylthioethan



Reaktionen

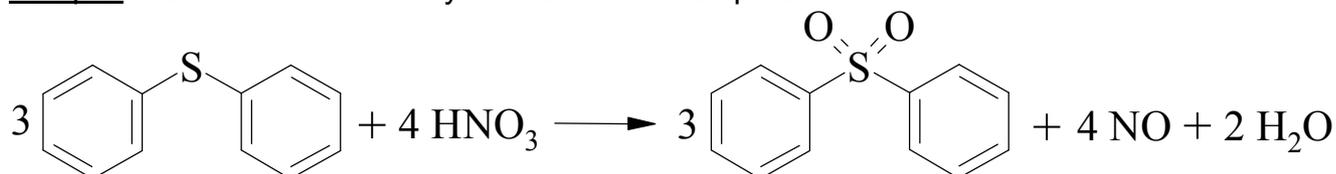
Sulfide werden durch Wasserstoffperoxid zu Sulfoxiden oxidiert.

Beispiel: Oxidation von Methylthiomethan



Mit starken Oxidationsmitteln werden die Sulfide bis zu den Sulfonen oxidiert.

Beispiel: Oxidation von Phenylthiobenzen mit Salpetersäure

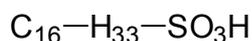


4.3. Sulfonsäuren

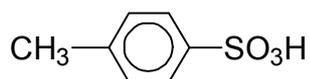
Sulfonsäuren enthalten die SO_3H -Gruppe, wobei das S-Atom direkt an einem C-Atom sitzt.

Nomenklatur

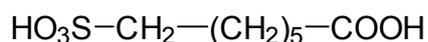
Die Benennung der Sulfonsäuren erfolgt durch Anhängen des Suffixes **-sulfonsäure** an den Stammnamen. Sind vorrangige funktionelle Gruppen vorhanden, so wird das Präfix **Sulfo-** verwendet.



Hexadecansulfonsäure

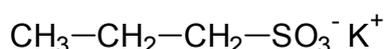


4-Toluensulfonsäure

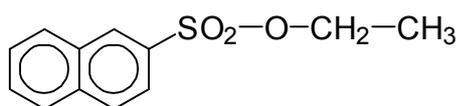


7-Sulfoheptansäure

Salze und Ester von Sulfonsäuren heissen **Sulfonate**.

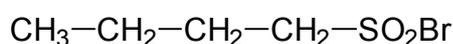


Kaliumpropansulfonat

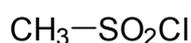
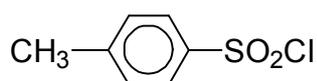


Ethyl-2-naphthalensulfonat

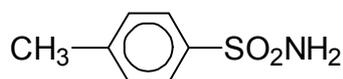
Sulfonylhalogenide werden bezeichnet durch die Endung **-sulfonylhalogenid**.



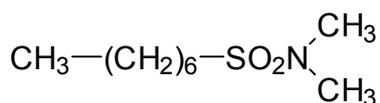
Butansulfonylbromid

Methansulfonylchlorid
(Mesylochlorid)4-Toluensulfonylchlorid
(Tosylchlorid)

Sulfonsäureamide werden durch die Endung **-sulfonamid** bezeichnet.



4-Toluensulfonamid



N,N-Dimethylheptansulfonamid

Eigenschaften

Die aliphatischen Sulfonsäuren sind polare, schwer flüchtige, stark hygroskopische farblose Flüssigkeiten.

Die aromatischen Sulfonsäuren sind meist kristallin.

Die Natriumsalze der Sulfonsäuren sind gut wasserlöslich.

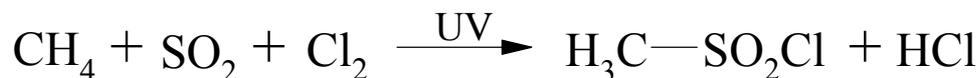
Sulfonsäuren besitzen ein breites Anwendungsgebiet als chemische Zwischenstufen, wasser-lösliche Farbstoffe, Kationenaustauscher und Detergetien (neutrale Seifen).

Herstellung

Sulfochlorierung

Sulfochlorierung von Alkanen mit anschließender Hydrolyse der entstehenden Alkansulfonylchloride.

Beispiel: Herstellung von Methansulfonsäure



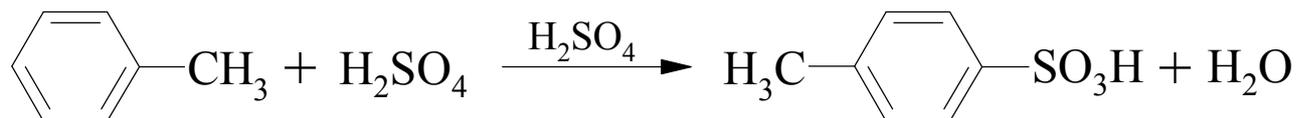
Oxidation von Thiolen

Beispiel: Oxidation von Ethanthiol mit Salpetersäure



Sulfonierung von aromatischen KW.

Beispiel: Herstellung von 4-Toluensulfonsäure



Reaktionen

Protolyse

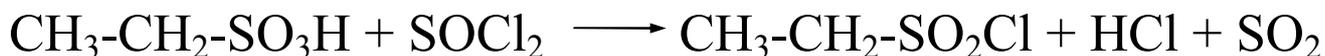
Sulfonsäuren protolysieren in Wasser praktisch vollständig.



Substitutionen

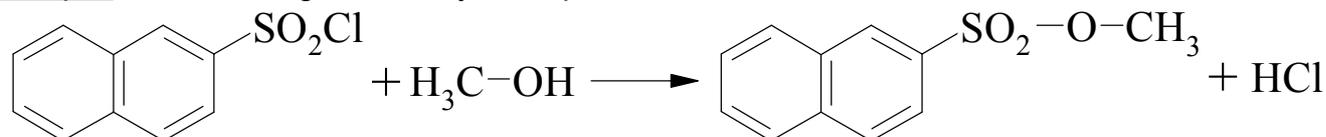
Sulfonsäuren reagieren mit SOCl_2 und PCl_5 zu Sulfonylchloriden.

Beispiel: Herstellung von Ethansulfonylchlorid



Die direkte Veresterung von Sulfonsäuren verläuft unbefriedigend. Die reaktionsfreudigeren Sulfonylchloride reagieren mit Alkoholen zu den entsprechenden Estern.

Beispiel: Herstellung von Methyl-2-Naphthalensulfonat



Sulfonamide entstehen bei der Reaktion von Sulfonylhalogeniden mit Ammoniak respektive Aminen.

Beispiel: Herstellung von N-Phenyl-2-amino-benzensulfonamid

