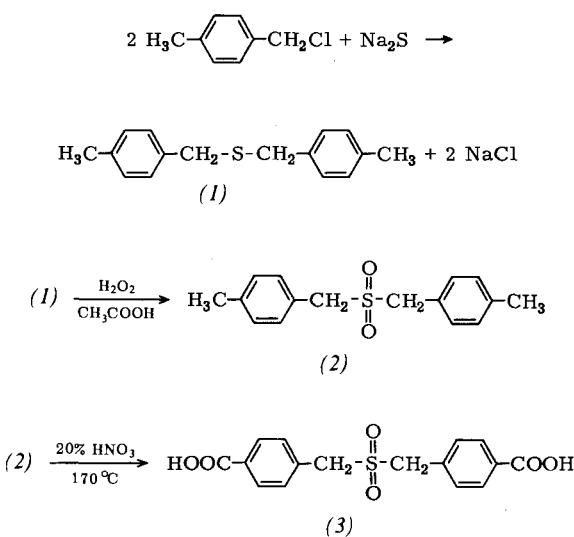


4,4'-Sulfonyldimethylbenzoësäure

Von Helmut Müller^[*]

Bis(4-methyl-benzyl)sulfid (1) kann bekanntlich^[1] durch Umsatz von 4-Methyl-1-brommethyl-benzol mit einer alkoholischen K₂S-Lösung erhalten werden. Wir gelangten zu (1) auch durch Umsatz von 4-Methyl-1-chlormethyl-benzol mit Na₂S. Bei der Oxidation von (1) mit z.B. HNO₃ unter Bedingungen, wie sie zur Oxidation von Methyl- zu Carboxygruppen erforderlich sind, erhielten wir Terephthalsäure als Hauptprodukt.

Oxidiert man dagegen (1) erst zum Bis(4-methyl-benzyl)sulfon (2), so erhält man bei der Weiteroxidation mit Luft in Essigsäure oder mit HNO₃ 4,4'-Sulfonyldimethylbenzoësäure [Bis(4-carboxy-benzyl)sulfon] (3).



(3) entsteht auch, wenn man 4-Chlormethyl-benzonitril oder 4-Chlormethyl-benzoësäure-methylester mit Na₂S umsetzt, das Sulfid zum Sulfon oxidiert und dieses dann verseift.

Wegen der guten Oxidationsbeständigkeit der Methylen-gruppen sollte (3) ein interessantes Ausgangsprodukt für die Herstellung oder Modifizierung von Polyestern und Polyamiden sein.

Arbeitsvorschrift:

90 g Na₂S · 9 H₂O, 75 ml Wasser und 20 ml Methanol werden unter Rückfluß erhitzt; nach Zutropfen von 70 g 4-Methyl-1-chlormethyl-benzol wird die Lösung noch 5 Std. am Sieden gehalten. Beim Abkühlen kristallisieren 55.5 g (92%) (1) aus. – 25 g (1), 150 ml Eisessig und 50 ml 30-proz. H₂O₂ werden 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser fallen 22.4 g (79%) (2) an. – 20 g (2) und 300 g 20-proz. HNO₃ werden 5 Std. in einem Autoklaven auf 170°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird (3) abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Wir erhielten 20.1 g (82%) (3), Neutralisationszahl 328 mg KOH/g (ber. 336). (3) wurde in den Dimethylester übergeführt und umkristallisiert; Fp = 228–229°C.

Eingegangen am 4. Juni 1971 [Z 456]

[*] Dr. H. Müller
Zentraleinheit der Gelsenberg AG
43 Essen, Postfach 30

[1] L. Martynowicz, Kosmos 35, 594 (1910); Chem. Zbl. 1910 II, 1048.

Über die Reihenfolge der obersten besetzten Molekülorbitale im Phosphorin-System^[1, 2]

Von Helmut Oehling, Werner Schäfer und Armin Schweig^[*]

Die dem Pyridin analogen aromatischen Phosphorine enthalten ein dreibindiges Phosphoratom der Koordinationszahl 2, dessen Bindungsverhältnisse bisher wenig untersucht wurden. Eine quantenchemische Näherungsberechnung^[3] am Phosphorin-System zeigte, daß in diesem System das oberste besetzte Molekülorbital (HOMO) ein π-MO ist, während im Gegensatz dazu das entsprechende Orbital im Pyridin das einsame Elektronenpaar (n-MO) am Stickstoff-Atom beschreibt. Wegen der prinzipiellen Bedeutung des HOMO für Eigenschaften und Reaktivität einer Verbindung erscheint es von Interesse, die theoretische Aussage experimentell durch eine Untersuchung des Photoelektronenspektrums von 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phosphorin (1) zu stützen.

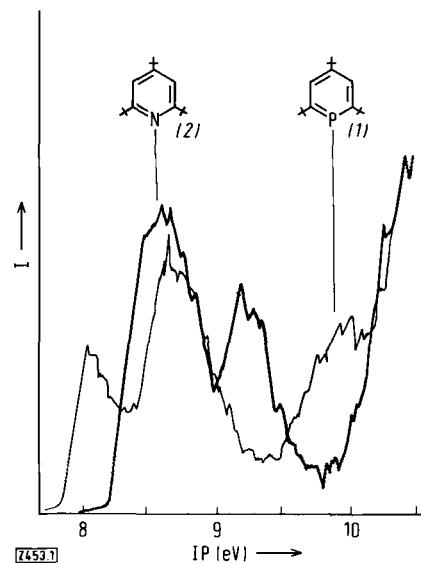


Abb. 1. Ausschnitte der Photoelektronenspektren von 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phosphorin (1) und zum Vergleich von 2,4,6-Tri-tert.-butyl-pyridin (2)^[4, 5].

Abbildung 1 zeigt einen Ausschnitt der Photoelektronenspektren von (1) und zum Vergleich von 2,4,6-Tri-tert.-butyl-pyridin (2)^[4, 5].

Die Bandenmaxima im Spektrum von (1) liegen bei 8.0, 8.6 und 10.0 eV, die Maxima im Spektrum von (2) bei 8.6 und 9.3 eV. Erwartungsgemäß sind Phosphorine leichter zu ionisieren als die entsprechenden Pyridine. Die Bandenmaxima im unsubstituierten Pyridin werden bei 9.6, 9.7 und 10.5 eV gefunden^[6]. Folglich erniedrigen die drei tert.-Butyl-Gruppen in (2) die Ionisierungspotentiale (IP) um 1.0 bis 1.2 eV.

Eine direkte Berechnung der Moleküle (1) und (2) mit dem CNDO/2-Verfahren^[7] ist wegen ihrer Größe nicht möglich; stattdessen wurden 2,4,6-Trimethyl-phosphorin (3) und 2,4,6-Trimethyl-pyridin (4) berechnet. Eine Anzahl Modellrechnungen an den mono-, di- und trimethyl-substituierten sowie den mono- und di-tert.-butyl-substituierten Verbindungen zeigte, daß bei Ersatz einer Methyl- durch eine tert.-Butyl-Gruppe die Orbitalenergien um ein additives Glied verschoben werden, die Orbital-

[*] cand. rer. nat. H. Oehling, cand. rer. nat. W. Schäfer und Doz. Dr. A. Schweig
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
3550 Marburg, Biegenstraße 12