

Krystalle des hochschmelzenden *p*-Brom-diphenylvinylbromids wurden nach dem Verdünnen mit Petroläther durch Absaugen isoliert und aus Benzin oder Alkohol umkrystallisiert. Tetraeder vom Schmp. 109°. — Auch der flüssige Anteil krystallisierte beim Stehen, er wurde durch scharfes Absaugen und Abpressen gereinigt: 17 g vom Schmp. 43—44°.

4.561 mg Sbst.: 8.210 mg CO<sub>2</sub>, 1.22 mg H<sub>2</sub>O.  
 $C_{14}H_{10}Br_2$ . Ber. C 49.6, H 3.0. Gef. C 49.1, H 3.0.

### 90. Ernst Bergmann und Maria Tschudnowsky: Dipolmoment und Bau von Sulfoxiden und Sulfonen<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. Januar 1932.)

In der voranstehenden Arbeit wurde gezeigt, daß beim Benzophenon, *p*-Chlor- und *p*, *p'*-Dichlor-benzophenon das Sauerstoffatom mit dem zentralen Kohlenstoffatom und den zu den Arylgruppen führenden Valenzen in einer Ebene liegt, und daß der Winkel am Kohlenstoff in allen drei Fällen derselbe ist. Denn nur unter diesen Voraussetzungen gilt die gemäß unseren experimentellen Ergebnissen erfüllte Beziehung:  $\mu^2_{Cl} + \mu_1 \mu_3 = \mu_2^2$ , in der  $\mu_{Cl}$  das Moment des Chlors in aromatischer Bindung,  $\mu_1$  das der unsubstituierten,  $\mu_2$  das der mono- und  $\mu_3$  das der disubstituierten Verbindung ist.

Es erschien im Zusammenhang damit interessant festzustellen, ob für das Diphenylsulfoxid (I), das ja im Atomgerüst dem Benzophenon nahesteht, ebenfalls die obige Beziehung gilt, d. h. also, ob auch diese Verbindung planar gebaut ist. Aus den von uns bestimmten Dipolmomenten des Diphenylsulfoxids (4.08)<sup>2)</sup>, *p*-Chlor-diphenylsulfoxids (3.94) und *p*, *p'*-Dichlor-diphenylsulfoxids (2.74) ergibt sich, daß die angegebene Beziehung hier nicht gilt — die linke Seite hat den Wert 15.52, die rechte 14.04. Angesichts der in der voranstehenden Arbeit niedergelegten Tatsachen möchten wir hieraus den Schluß ziehen: der Winkel am Schwefel bleibt in allen drei Verbindungen derselbe, aber der Sauerstoff der S:O-Gruppe liegt nicht in der Ebene, die durch den Schwefel und die von ihm ausgehenden einfachen Bindungen bestimmt ist.

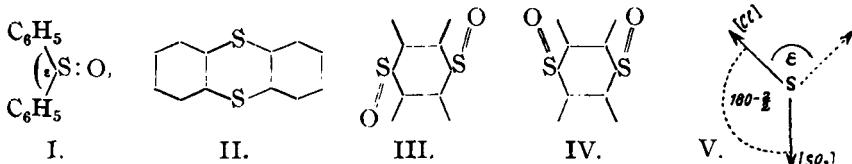
Diese Auffassung führt zu einer experimentell prüfbaren Folgerung. Vom Thianthren (II) leiten sich zwei isomere Disulfoxide ab<sup>3)</sup>. Ihre Isomerie sollte bedingt sein dadurch, daß einmal die beiden Sauerstoffatome nach derselben Seite, das anderemal nach verschiedenen Seiten der Molekül-Ebene hin liegen. Dann ist zu erwarten, daß Verbindung III ein

<sup>1)</sup> 7. Mitteil. über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs.

<sup>2)</sup> Diese Verbindung ist bereits von Bergmann, Engel u. Sándor, Ztschr. physikal. Chem. (B) 10, 97 [1930], gemessen worden (4.08). Von de Vries u. Rodebush ist kürzlich (Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2888 [1931]) der Wert 4.17 angegeben worden.

<sup>3)</sup> Fries u. Vogt, B. 44, 756 [1911]; A. 381, 312 [1911]. — Hilditch, Journ. chem. Soc. London 99, 1093, 1095 [1911]; vergl. auch Hinsberg, Journ. prakt. Chem. [2] 93, 302, 310 [1916]. Wir möchten betonen, daß die Konstitution der beiden Disulfoxide gesichert ist, daß nicht etwa das eine ein Monosulfon des Thianthrens darstellt.

kleineres Moment hat als IV, weil in III die S : O-Momente sich kompensieren. Das ist in der Tat der Fall. Wir haben die beiden Dipolmomente



zu 1.7 und 4.2 bestimmt, und zwar hat die Verbindung mit höherem Schmelzpunkt das kleinere Moment. (Die beiden Werte sind nicht besonders genau, weil die geringe Löslichkeit der Verbindungen nur in einer Verdünnung zu messen gestattete; größtenteils sind sie richtig und bestimmt wesentlich voneinander verschieden.)

Überraschend ist auf den ersten Blick, daß keines der beiden Disulfoxide das Moment 0 hat, das man von einer Verbindung der Struktur III zunächst erwarten sollte; sie sollte dasselbe Moment haben wie die Muttersubstanz Thianthren, der man zentrosymmetrischen Bau zuzuschreiben geneigt ist. Die Erklärung ergibt sich aus der Tatsache, daß Thianthren selbst ein endliches Moment hat, und zwar 1.68, also fast genau dasselbe wie das höherschmelzende Disulfoxid.

Die erwähnte Feststellung, daß Thianthren selbst ein Dipolmoment besitzt, also nicht zentrosymmetrisch gebaut ist, macht eine Revision der – zwar kaum irgendwo präzis ausgesprochenen, aber wohl allgemein gelgenden – Meinung notwendig, nach welcher die drei Ringe in einer und derselben Ebene liegen. Eine exakte Definierung der wirklichen Form läßt sich auf das Dipolmoment allein nicht gründen. Wir sehen derzeit aber keine andere Möglichkeit als die Annahme, daß der mittlere Ring gewinkelt ist (an der Verbindungs-Geraden der Schwefelatome geknickt), und sind damit beschäftigt, die Richtigkeit dieser Annahme an Hand der Dipolmomente substituierter Thianthrene zu prüfen.

Die Sulfoxide haben in der modernen Stereochemie deswegen große Beachtung gefunden, weil unsymmetrisch substituierte Sulfoxide (a) (b) S : O in optische Antipoden zerlegt werden können<sup>4)</sup>. Man hat daraus geschlossen, daß die beiden vom Schwefel zum Sauerstoff führenden Valenzen nicht gleichartig sind, und so gewissermaßen eine Asymmetrie des Schwefelatoms konstruiert. Der so geschaffene Begriff der „semipolaren Doppelbindung“ kann natürlich auch das Auftreten der zwei Thianthren-Disulfoxide erklären – es sind ja zwei asymmetrische gleichwertige Atome vorhanden wie in der Weinsäure – und ebenso die Existenz analoger Paare<sup>5)</sup>.

Der von uns geführte Nachweis, daß der Sauerstoff der Sulfoxidgruppe (anders als der des Carbonyls) nicht in der Ebene des Zentralatoms und seiner Liganden liegt, genügt zur Erklärung der beobachteten Isomerie-Erscheinun-

<sup>4)</sup> Phillips u. Kenyon, Journ. chem. Soc. London **127**, 2552 [1925], **1926**, 2079, **1927**, 188, **1928**, 3000.

<sup>5)</sup> Bell u. Bennett, Journ. chem. Soc. London **1927**, 1798, **1928**, 86, 3189, **1929**, 15.

— Die Bestimmung der Dipolmomente an anderen Disulfoxiden ist wegen der Unsicherheit bezüglich ihres räumlichen Baus (z. B. Sessel- oder Wiegenform bei den Dithian-disulfoxiden) nicht so eindeutig wie im Fall der Thianthren-disulfoxide.

gen vollkommen. Es fragt sich, welche Gründe noch für die Annahme semipolarer Doppelbindung in den Sulfoxiden über die Feststellung ihrer stereochemischen Eigenart hinaus sprechen. Es läßt sich dafür unseres Wissens nur zweierlei anführen: 1. die Parachor-Messungen, die bekanntlich die S : O-Doppelbindung nicht als Doppelbindung erscheinen lassen<sup>6)</sup>, und 2. die Tatsache, daß eine Sulfoxidgruppe mit 2 Atombindungen zwischen Schwefel und Sauerstoff eine Überschreitung des Oktetts für den Schwefel zur Folge hat, dessen äußere Schale dann von 10 Elektronen besetzt erscheint. Es ist Gefühlssache, welche Auffassung man bevorzugen will. Notwendig ist die Annahme semipolarer Bindung in der S : O-Gruppe jedenfalls nicht, da die Oktett-Regel keineswegs als allgemeines Gesetz gelten kann, und da die Parachor-Messungen selbst noch zu wenig physikalisch fundiert sind, um allein als valenzchemisch beweisendes Argument herangezogen zu werden<sup>7)</sup>.

Von de Vries und Rodebush<sup>8)</sup> ist das relativ große Moment (4.08) des Diphenylsulfoxids — etwa im Vergleich mit dem Wert 2.95 für Benzophenon — als Argument zugunsten der semipolaren Bindung angeführt worden. Wir haben diese Frage bereits vor einiger Zeit diskutiert<sup>9)</sup>. Es ist zwar richtig, daß der „ionogene“ Anteil der semipolaren Bindung ein beträchtliches Moment erwarten läßt — aber eine gleichsam intuitive Betrachtung des Wertes eines Dipolmoments kann nicht genügen, weil einerseits eine Berechnung des zu erwartenden Moments nicht möglich ist, und weil andererseits auch Gruppen, die bestimmt nicht „semipolar“ sind, ein großes Moment haben können (z. B. CN 3.91)<sup>10)</sup>.

Wir haben im Zusammenhang mit diesen Messungen auch das Diphenylsulfon und das *p*-Chlor-diphenylsulfon untersucht und ihre Momente zu 5.14 bzw. 4.42 bestimmt — de Vries und Rodebush<sup>8)</sup> gaben kürzlich für letzteres den Wert 5.05 an. Beziiglich des räumlichen Baues der fraglichen Verbindungen ist folgendes zu sagen: Aus Symmetriegründen liegt das resultierende Moment der SO<sub>2</sub>-Gruppe, das man sich durch vektorielle Addition zweier S : O-Momente entstanden denken kann, in der Ebene, in der sich das Schwefelatom und die beiden von ihm ausgehenden einfachen Bindungen befinden. Man kann daher in der gleichen Weise wie beim *p*-Chlorbenzophenon<sup>11)</sup> den Winkel  $\epsilon$  zwischen den einfachen Bindungen am Schwefelatom gemäß Schema V berechnen.

In dem aus dem [Cl]-Moment und dem [SO<sub>2</sub>]-Moment zu konstruierenden Parallelogramm ist das Moment  $\mu$  des *p*-Chlor-diphenylsulfons die Diagonale:

$$\mu^2 = \mu_{\text{Cl}}^2 + \mu_{\text{SO}_2}^2 - 2 \mu_{\text{Cl}} \mu_{\text{SO}_2} \cos \frac{\epsilon}{2}; \quad \cos \frac{\epsilon}{2} = \frac{\mu_{\text{Cl}}^2 + \mu_{\text{SO}_2}^2 - \mu^2}{2 \mu_{\text{Cl}} \mu_{\text{SO}_2}}.$$

<sup>6)</sup> Sugden, Reed u. Wilkins, Journ. chem. Soc. London **127**, 1525 [1925]; Freeman u. Sugden, Journ. chem. Soc. London **1928**, 263; vergl. auch Sugden, The Parachor and Valency, S. 114ff. (London 1930).

<sup>7)</sup> Eine viel engere Verwandtschaft zwischen C : O- und S : O-Gruppe, als sie die Annahme semipolarer Doppelbindung erwarten ließe, ergibt sich auch aus dem Vergl. der Absorptionsspektren von gleich substituierten Diphenylsulfoxiden und Benzophenonen. Wir werden demnächst darüber berichten. <sup>8)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2888 [1931].

<sup>9)</sup> Bergmann, Engel u. Sándor, Ztschr. physikal. Chem. (B) **10**, 397, u. zw. 404 [1930].

<sup>10)</sup> Werner, Ztschr. physikal. Chem. (B) **4**, 371 [1929]. — Bergmann, Engel u. Sándor<sup>9)</sup>. — Hassel u. Eide, Ztschr. Elektrochem. **36**, 735 [1930]. — K. L. Wolf u. Trieschmann, Ztschr. physikal. Chem. (B) **14**, 346 [1931].

<sup>11)</sup> vergl. die voranstehende Abhandlung.

Daraus folgt ( $\mu_{SO}$ ) ist naturgemäß das Moment des Diphenylsulfons für  $\varepsilon = 109^\circ$ , also sehr annähernd der Wert des Tetraederwinkels. Eine zweite Frage ist: Welchen Winkel bilden im Diphenylsulfon die zwei S : O-Momente? Für diesen Fall führt die analoge Rechnung zu einem Winkel von  $102^\circ$ . Somit schließen die Valenzen des Diphenylsulfons mindestens angenähert den gleichen Winkel ein wie die Liganden eines (unverzerrten) Methan-Kohlenstoffatoms.

Die bezüglich der Eigenart der Sulfoxidgruppe gemachten Erfahrungen lassen es interessant erscheinen, die Reaktionen der aromatischen Ketone und Sulfoxide zu vergleichen. Wir haben die Einwirkung von Diphenylmethyl-natrium auf Diphenylsulfoxid studiert — von Diphenylmethyl-natrium, das mit Benzophenon normal die Na-Verbindung des Tetraphenyl-äthylalkohols liefert<sup>12)</sup>. Mit Diphenylsulfoxid fällt ein schwarzer, schmieriger Niederschlag aus, der bei der Behandlung mit Wasser oder Kohlendioxyd sich zersetzt und dementsprechend eine alkaliorganische Verbindung sein dürfte. Als Produkte der Umsetzung wurden zwei Verbindungen sicher identifiziert: Triphenyl-methan und Diphenyldisulfid. Dem Geruch nach entstand auch etwas Thio-phenol. Diphenylsulfoxid wirkt also auf das Diphenylmethyl-natrium phenylierend<sup>13)</sup> — nähere Angaben über den Mechanismus der Umsetzung lassen sich nicht machen. Die von Fuchs und Groß<sup>14)</sup> studierte Umsetzung von Triphenylmethyl-natrium mit Diphenylsulfoxid hat gleichfalls zu einer Anlagerung der Komponenten geführt, aber Hydrolyse lieferte nur Triphenyl-methan und Diphenylsulfoxid zurück<sup>15)</sup>.

Die vorstehende Arbeit ist mit Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt worden. Wir möchten auch hier unseren ergebensten Dank dafür zum Ausdruck bringen.

#### Präparatives.

*p*-Chlor-diphenylsulfoxid: 11 g *p*-Chlor-diphenylsulfid<sup>16)</sup> und 10 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd werden zusammengegeben und Eisessig bis zur Lösung zugesetzt. Nach 1-tägigem Stehen wird in Wasser gegossen, das abgeschiedene Öl ausgeäthert, entsäuert und abgedampft. Vakuum-Destillation liefert in 60 % Ausbeute *p*-Chlor-diphenylsulfoxid vom Sdp.<sub>21</sub> 228° (Bad 240°). Die Verbindung erstarrt beim Stehen allmählich zu Krystallen, die sich scharf bei 45—46° wieder verflüssigen.

0.1289 g Sbst.: 0.2876 g CO<sub>2</sub>, 0.0450 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>OSCl. Ber. C 61.0, H 3.8. Gef. C 60.9, H 3.9.

Als die 3-fache Menge H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> angewandt und die Versuchsdauer auf 3 Tage ausgedehnt wurde, entstand ausschließlich *p*-Chlor-diphenylsulfon.

<sup>12)</sup> Schlenk u. Bergmann, A. **464**, 18 [1928]; Bergmann u. Wagenberg, B. **63**, 2585 [1930].

<sup>13)</sup> Als ein gewisses Analogon zu diesem Verhalten ist die eigenartige Phenyllierung von Thalliumchlorid mittels Phenyl-borsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.B(OH)<sub>3</sub>, zu betrachten, vergl. Challenger u. Parker, Journ. chem. Soc. London **1931**, 1462. — Über die phenyllierende Wirkung von Zinn-tetraphenyl s. Bost u. Bergstrom, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1929 [1922].

<sup>14)</sup> Die von Fuchs u. Groß noch in geringen Mengen isolierte schwefelfreie Substanz vom Schmp. 225—228° dürfte *p*-Benzhydryl-tetraphenylmethan gewesen sein, das häufig bei der Darstellung von Triphenylmethyl-natrium als Nebenprodukt entsteht.

<sup>15)</sup> Zur Darstellung vergl. eine gleichzeitig erscheinende Arbeit in der Ztschr. physikal. Chem. (B), im Druck.

Überhaupt bildet sich diese Verbindung erheblich leichter als in der Dichlor-Reihe. So erhielt man mit konz. Salpetersäure aus *p*-Chlor-diphenylsulfid *p*-Chlor-diphenylsulfon unter Bedingungen, unter denen *p*, *p'*Dichlor-diphenylsulfid nur *p*, *p'*-Dichlor-diphenylsulfoxid liefert: 5.5 g *p*, *p'*-Dichlor-diphenylsulfid<sup>16)</sup> werden mit 100 ccm Salpetersäure ( $d = 1.4$ ) zuerst am Wasserbade erwärmt, dann gekocht, bis Lösung eintritt. Dann gießt man auf Eis, saugt den Niederschlag ab (4 g) und krystallisiert ihn aus Alkohol um. Schmp. 143—145°.

0.1115 g Sbst.: 0.1181 g AgCl. —  $C_{12}H_8OSCl_2$ . Ber. Cl 26.2. Gef. Cl 26.2.

**Thianthren:** Die Darstellung erfolgte nach Fleischer und Stemmer<sup>17)</sup>. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, vor dem Eintragen des Aluminiumchlorids das Gemisch von Benzol und Schwefelchlorür zu erhitzen. Das Reaktionsprodukt wird mit Eis und rauchender Salzsäure zersetzt, 3 Stdn. mit Wasserdampf behandelt, der Kolben-Rückstand mit Äther angerieben und abgesaugt. 2-maliges Umkrystallisieren aus Methyl-äthylketon liefert in 25—30 % Ausbeute reines Thianthren vom Schmp. 154°.

**Thianthren-disulfoxid** vom Schmp. 249°: Nach Krafft und Lyons<sup>18)</sup> werden 5 g Thianthren mit 500 ccm verd. Salpetersäure 2 Stdn. gelinde gekocht. Dann wird auf Eis gegossen, getrocknet und abgesaugt. Umkrystallisieren aus Benzol liefert 40—50 % d. Th. an reiner Verbindung. In der Mutterlauge bleibt ein Gemisch der beiden Isomeren.

**Thianthren-disulfoxid** vom Schmp. 278°: Nach Fries und Vogt<sup>19)</sup> wird in eine Lösung von 15 g Thianthren in 150 ccm Benzol 20 Min. lang Chlor eingeleitet. Dann wird in Wasser gegossen, der Ausfall abgesaugt und getrocknet. Krystallisation aus Eisessig liefert in 66% Ausbeute (10 g) reines Disulfoxid.

**p-Chlor-diphenylsulfon:** *p*-Chlor-diphenylsulfid wird in die 10-fache Menge konz. Salpetersäure eingetragen, in der es sich rasch auflöst. Man gießt auf Eis, saugt den entstehenden Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Alkohol um. Schmp. 92—93°. Ausbeute 75 %.

0.1152 g Sbst.: 0.2401 g CO<sub>2</sub>, 0.0371 g H<sub>2</sub>O.

$C_{12}H_8O_2SCl$ . Ber. C 57.1, H 3.6. Gef. C 56.9, H 3.6.

**Diphenylmethyl-natrium und Diphenylsulfoxid:** 15 g Benzhydrol-methyläther wurde in Diphenylmethyl-natrium verwandelt<sup>20)</sup> und dieses mit 13.5 g Diphenylsulfoxid umgesetzt. Es schied sich ein schwarzer, schmieriger Niederschlag ab. Man entfärbte durch Einleiten von Kohlendioxyd, goß in Wasser, trocknete die ätherische Schicht mit Natriumsulfat und dampfte sie ein. Das hinterbleibende Öl schied nach dem Aufnehmen in Methylalkohol Krystalle ab, die aus Eisessig umkrystallisiert und dann durch Schmelzpunkt (92—93°) und Mischprobe als Triphenyl-methan erwiesen wurden. Ausbeute: 4.5 g. Das methylalkoholische Filtrat wurde im Vakuum fraktioniert. Unter 21 mm ging zunächst von 140—170° ein Öl über, aus dem nichts Brauchbares zu isolieren war, dann (unter 19 mm) eine zweite Fraktion zwischen 185° und 195°, die sehr bald erstarrte und nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther (nicht ganz scharf) bei 61°

<sup>17)</sup> A. 422, 267 [1920].

<sup>18)</sup> B. 29, 435 [1896]; vergl. Fries u. Vogt, B. 44, 756 [1911].

<sup>19)</sup> B. 44, 756 [1911]. <sup>20)</sup> Schlenk u. Bergmann, A. 464, 18 [1928].

schmolz. Dem Ergebnis der Mischprobe nach lag Diphenyldisulfid vor. Ausbeute: 1.5 g. Das Rohprodukt und alle Fraktionen in rohem Zustand rochen deutlich nach Thio-phenol.

Bei dem beschriebenen Versuch wurde einmal — es wurde zufällig in verdünnterer Lösung gearbeitet — in kleiner Menge als beim Aufnehmen des Rohproduktes in Methylalkohol ungelöst bleibender Anteil eine Verbindung erhalten, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Propylalkohol bei 225° schmolz und in schimmernden Nadelchen krystallisierte. Die Substanz konnte ihrer geringen Menge wegen nicht bis zur völligen Schwefel-Freiheit gereinigt werden, doch zeigt die Elementaranalyse mit einiger Sicherheit das Vorliegen einer Verbindung  $C_{18}H_{22}$  an (Gef. C 90.2, H 6.5, S 0.35, M 325, 316. — Das Verhältnis C:H ist 25.5:22). Es liegt dasselbe Produkt vor, das gelegentlich in unserem Laboratorium<sup>21)</sup> aus Diphenylm thyl-natrium und Quecksilber gewonnen wurde, und das auch Gilman<sup>22)</sup> bei Versuchen mit Diphenylniethyl-magnesiumbromid in geringer Menge erhalten hat.

c	M	$\rho$	$\varepsilon$	$n^2$	$P_{t_1}$	$P_{E\%}$	P	$P_E$	$P_{A+O}$
Messungen <sup>23)</sup> .									
1) <i>p</i> -Chlor-diphenylsulfoxid (t = 23.2°).									
0	78	0.8749	2.2775	2.2775	26.626	26.626	—	—	→
0.005128	78.813	0.8792	2.3748	2.2823	28.181	26.841	329.8	68.4	261.4
0.005891	78.934	0.8799	2.3906	2.2823	28.413	26.871	329.8	68.3	261.6
0.007381	79.170	0.8812	2.4259	2.2844	28.946	26.134	340.9	68.2	272.6
0.009568	79.516	0.8830	2.4527	2.2869	29.379	27.032	314.3	69.1	245.2
$P_{A+O}^x = 323. \mu = 3.94.$									
2) <i>p, p'</i> -Dichlor-diphenylsulfoxid (t = 21.8°).									
0	78	0.8765	2.2803	2.2803	26.618	26.618	—	—	→
0.006596	79.273	0.8823	2.3517	2.2870	27.901	26.972	221.1	80.4	140.7
0.007524	79.452	0.8831	2.3647	2.2880	28.128	27.022	227.3	80.4	146.9
0.008760	79.690	0.8842	2.3763	2.2895	28.342	27.092	223.4	80.7	142.7
0.009965	79.923	0.8853	2.3910	2.2912	28.599	27.165	225.4	81.5	144.9
$P_{A+O}^x = 157. \mu = 2.7.$									
3) Diphenylsulfon (t = 23.4°) <sup>24)</sup> .									
0	78	0.8746	2.2771	2.2771	26.631	26.631	—	—	→
0.004253	78.595	0.8772	2.4389	2.2796	29.043	26.769	593.6	[59.1] <sup>25)</sup>	528.4
0.005945	78.832	0.8782	2.5052	2.2808	29.990	26.856	591.6	64.4	527.2
0.007997	79.120	0.8795	2.5765	2.2824	30.990	26.940	506.5	65.2	506.5
0.01605	80.247	0.8844	2.8710	2.2884	34.854	27.262	472.9	65.9	472.9
$P_{A+O}^x = 549. \mu = 5.14.$									

<sup>21)</sup> Bergmann, B. 63, 1627 [1930].

<sup>22)</sup> Briefliche Mitteilung von Hrn. Prof. Gilman (Ames, Iowa). Hr. Prof. Gilman hat die Freundlichkeit gehabt, sein und unser Präparat durch Mischprobe zu identifizieren.

<sup>23)</sup> Bezuglich der Zeichen-Erklärung vergl. die voranstehende Arbeit.

<sup>24)</sup> de Vries und Rodebush (l. c.) haben bei ihren Messungen stets die  $P_E$  berechnet, wodurch gerade hier kleine Fehler bedingt sein dürfen, weil die Atomrefraktion des Schwefels in der S:O-Gruppe nicht bekannt ist und die Verwendung eines Mittelwertes aus allen Schwefel-Äquivalenten in verschiedener Bindung kaum das Richtige trifft. Wir haben hier wie in allen Fällen die  $P_E$  gemessen.

<sup>25)</sup> Meßfehler! Gerechnet wurde mit dem Wert  $P_E = 65.2$ .

c	M	$\rho$	$\epsilon$	$n^2$	$P_{\text{t}}$	$P_{\text{E}} \cdot t$	P	$P_E$	$P_{\text{A}+r}$
4) <i>p</i> -Chlor-diphenylsulfon ( $t = 23.4^\circ$ ).									
0	78	0.8746	2.2771	2.2771	26.631	26.631	—	—	→
0.00477	78.831	0.8788	2.4109	2.2803	28.691	26.830	458.8	68.3	390.5
0.00665	79.160	0.8805	2.4618	2.2822	29.454	26.919	451.3	69.9	381.4
0.01004	79.753	0.8835	2.5542	2.2850	30.806	27.069	442.2	70.2	372.0
0.01518	80.648	0.8880	2.6890	2.2884	32.712	27.285	426.3	69.7	356.6

$$P_{\text{A}+O}^\infty = 407. \quad \mu = 4.42.$$

5) Thianthren ( $t = 21.8^\circ$ ).

0	78	0.8765	2.2803	2.2803	26.618	26.618	—	—	→
0.01899	80.620	0.8931	2.3672	2.3089	28.259	27.419	113.04	68.84	44.20
0.02153	80.971	0.8954	2.3760	2.3127	28.436	27.526	111.09	68.80	43.29
0.02428	81.351	0.8978	2.3956	2.3156	28.770	27.624	115.26	68.08	47.18
0.02641	81.646	0.8996	2.4023	2.3186	28.908	27.709	113.31	67.94	45.37

$$P_{\text{A}+O}^\infty = 59. \quad \mu = 1.7.$$

6) Thianthen-disulfoxid vom Schmp. 246° ( $t = 18.8^\circ$ ).

0	78	0.8801	2.2864	2.2864	26.599	26.599	—	—	→
0.00040	78.069	0.8802	2.2973	2.2870	26.775	26.627	462.0	94.7	367.3
$\mu = 4.2.$									

7) Thianthren-disulfoxid vom Schmp. 279° ( $t = 19.4^\circ$ )<sup>26)</sup>.

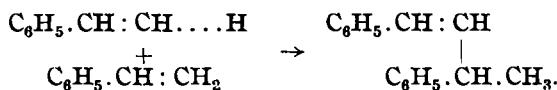
0	78	0.8794	2.2852	2.2852	26.602	26.602	—	—	→
0.00172	78.292	0.8798	2.2944	2.2872	26.822	26.718	154.3	93.6	60.7
$\mu = 1.7.$									

91. Ernst Bergmann und Hans Taubadel:  
Über den Mechanismus der Polymerisationsvorgänge, 3. Mitteil.:  
Über das dimere Inden<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. Januar 1932.)

Die Dimerisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe vom Styrol-Typus (Styrol<sup>2)</sup>, *asymm.* Diphenyl-äthylen<sup>3)</sup>,  $\alpha$ -Methyl-tyrol<sup>1)</sup>) verläuft stets primär nach demselben Schema: Ein Wasserstoffatom am  $\beta$ -ständigen Kohlenstoff wird „aktiviert“ und wandert an das  $\beta$ -ständige Kohlenstoffatom eines zweiten Moleküls; der Rest des ersten Moleküls sättigt sich mit der am  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatom des zweiten freiwerdenden Valenzab, z. B.:



<sup>26)</sup> Es mag noch hervorgehoben werden, daß die *trans*-Form zwar den höheren Schmp., aber die größere Löslichkeit besitzt. Die verwendeten Lösungen waren ungefähr gesättigt. <sup>1)</sup> 2. Mitteil. vergl. Bergmann, Taubadel u. Weiß, B. 64, 1493 [1931].

<sup>2)</sup> Erlenmeyer, A. 135, 122 [1865]. — Königs u. Mai, B. 25, 2658 [1892]. — Fittig u. Erdmann, A. 216, 187 [1882]. — Stobbe u. Posnjak, A. 371, 287 [1909].

<sup>3)</sup> Bergmann u. Weiß, A. 480, 49 [1930].