

Hieraus ergibt sich, daß das erste Stadium der Polymerisation, der Übergang zur Zähflüssigkeit bzw. Gallertartigkeit, am Intensitäts-Verhältnis der C:C- und C:O-Frequenz nichts ändert, also noch nicht mit der Aufrichtung der C:C-Doppelbindung verbunden ist. Die gleiche Erfahrung wurde von japanischen Autoren<sup>4)</sup> an alterndem Styrol gemacht: Starke Änderung der Viscosität, aber keine Änderung der C:C-Intensität, während für ein Polymeres mit dem Molekulargewicht 1150 (11 Moleküle) die Intensität der C:C-Frequenz auf etwa  $\frac{1}{10}$  herabging.

Die einzige Veränderung, die sich in den obigen Zahlen für die gealterte Substanz bemerkbar macht, ist eine Abnahme der Intensität der zu Valenzfrequenzen der Vinylgruppe gehörigen CH-Schwingungen 3026 und 3099. Doch müßte dieser Befund, der gewiß von einem Interesse wäre und Auskunft über den zeitlichen Verlauf des Polymerisations-Mechanismus geben könnte, durch Beobachtungen unter günstigeren Verhältnissen bestätigt werden. Hier, wo wegen der auftretenden Neigung zur Fluorescenz nur mit gefiltertem Licht gearbeitet werden konnte, liegen die fraglichen Streulinien nahe bei klassisch gestreuten Hg-Linien; da Untergrund und klassische Streuung in der gallertartigen Substanz stark zunehmen, kann die beobachtete scheinbare Intensitätsabnahme durch äußere Umstände vorgetäuscht sein.

### 348. Arthur Lüttringhaus und Karl Buchholz: Valenzwinkelstudien; V. Mitteil.: Zur Stereochemie der Sulfongruppe.

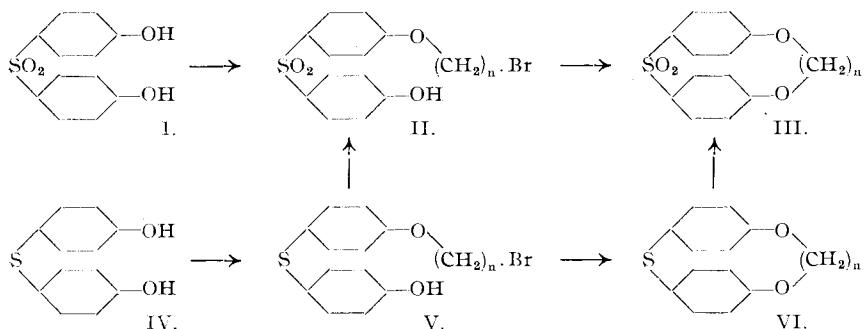
[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 6. November 1939.)

Nachdem sich die Ringschlußmethode zur Bestimmung der Bindungswinkel an einigen zweiwertigen Atomen bzw. Pseudoatomen bei Substitution durch Phenylreste bewährt hatte, haben wir das gleiche Verfahren auch auf die Sulfongruppe ausgedehnt. Wir stellten mit Hilfe der früher<sup>1)</sup> angegebenen Kunstgriffe aus entsprechenden  $\alpha$ ,  $\omega$ -Dibrom- $n$ -paraffinen eine Reihe von  $\omega$ -bromierten Halbäthern (II) des 4,4'-Dioxy-diphenylsulfons (I) her. Die Halbäther waren zwar flüssig und auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar, ließen sich aber nach Entfernung überschüssigen Ausgangsmaterials durch Extraktion mit Claisenscher Kalilauge von höhermolekularen Nebenprodukten abtrennen und in genügender Reinheit gewinnen. Die Cyclisation zu III im hochverdünnten System durch langsames Einfließenlassen in Kaliumcarbonat enthaltenden siedenden Isoamylalkohol glückte ohne Schwierigkeit beim Bromdecyl-, Bromhexyl- und sogar noch beim Brompentyläther; erst beim Brompropyläther mißlang der intramolekulare Ringschluß. Die entstandenen cyclischen Äther (III, n = 10, 6 und 5) ließen sich durch molekulare Sublimation leicht von höhermolekularen Reaktionsprodukten abtrennen. Sie krystallisierten gut und zeigten bei der Mol-Gew.-Bestimmung nach Rast die richtigen Werte für die monomere Form. Der Dekamethylenäther (III, n = 10) wurde bereits früher durch Oxydation des 4,4'-Dioxy-diphenylsulfid-dekamethylenäthers (VI)

<sup>4)</sup> S. Mizushima, Y. Morino und Y. Inoue, Bull. chem. Soc. Japan **12**, 136 [1937].

<sup>1)</sup> A. **528**, 181, 211 [1937]; B. **72**, 887 [1939].

mit Phthalomonopersäure nach Böhme<sup>2)</sup> dargestellt; die auf beiden Wegen erhaltenen cyclischen Sulfone waren identisch.



Desgleichen entstand der entsprechende flüssige Halbäther (II) durch analoge Oxydation des Dioxydiphenylsulfid-monobromdecyläthers (V). Die Konstitution des cyclischen Sulfondekamethylenäthers III ist also völlig gesichert, da diejenige von VI seinerzeit auch durch Abbau (Spaltung mit Aluminiumbromid) festgelegt wurde. Ein besonderer Abbau des analog synthetisierten Hexamethylen- und Pentamethylenäthers schien danach entbehrlich.

Die Ausbeuteergebnisse in Abhängigkeit von der Brückenzahl sind zugleich mit den früher erhaltenen Daten der entsprechenden Dioxydiphenylsulfid- und Dioxydiphenylmethanverbindungen in Tafel 1 zusammengestellt.

Tafel 1.

Zentrale Gruppe	Zahl n der Brückenglieder						Ausbeute in %
	10	8	7	6	5	3	
$\backslash\text{SO}_2\backslash$	24.5	—	—	10	5.7	0	
$\backslash\text{S}\backslash$	51	16	—	0	—	—	
$\backslash\text{CH}_2\backslash$	68	27	5	—	—	—	

Bei dieser Zusammenstellung fällt zunächst auf, daß beim Dekamethylenäther des Sulfons die Ausbeute wesentlich geringer ist als bei der entspr. Diphenylmethan- und Diphenylsulfidverbindung, obgleich sich beim Sulfon noch wesentlich enger Ringe als bei jenen gewinnen ließen. Wir vermuten den Grund hierzu zunächst in einer Unbeständigkeit des fertigen Reaktionsproduktes unter den Versuchsbedingungen, die ja ein sehr langes Erhitzen erfordern. Indessen wurde bei einem dahingehenden Versuch der Dekamethylenäther III nach 20-stdg. Erhitzen in pottaschehaltigem Amylalkohol nahezu quantitativ wiedergewonnen. Die wahre Ursache für die Ausbeuteverminderung bei dem Sulfon fanden wir endlich in einer sehr viel geringeren Verätherungsgeschwindigkeit der Hydroxylgruppe. Wir bestimmten diese in alkoholisch-amylalkoholischer Lösung gegenüber überschüssigem *n*-Butylbromid. Zum Vergleich prüften wir unter denselben Bedingungen die Verätherungsgeschwindigkeit des 4,4'-Dioxy-diphenyläthers, die ihrer-

<sup>2)</sup> B. 70, 379 [1937].

seits, wie bereits früher festgestellt<sup>3)</sup>, derjenigen des 4,4'-Dioxy-diphenylmethans gleich ist und deshalb eine vergleichende Auswertung der Valenzwinkelgrößen an Sauerstoff und Methylengruppe in diesen Verbindungen gestattete<sup>4)</sup>.

2.50 g Dioxydiphenylsulfon bzw. 2.02 g Dioxydiphenyläther (je 10 m Mol) + 6.5 ccm 3.065-n. alkohol. Kalilauge wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit Amylalkohol auf 100 ccm aufgefüllt (die Löslichkeit des Sulfon-phenolats in reinem Amylalkohol war sehr gering). Proben von je 10 ccm dieser Phenolatlösungen brachte man auf die gewünschte Temperatur und fügte 1 ccm n-Butylbromid (9.5 m Mol) zu. Die Umsetzung stoppte man zur gewünschten Zeit durch Zugabe von 2 ccm 2-n. Schwefelsäure, fügte 20 ccm Wasser und 15 ccm Äther zu, wusch die abgetrennte obere Schicht mit 5 ccm Wasser nach, das man mit der Hauptmenge vereinigte, schüttelte nochmals mit 10 ccm Äther und wusch diesen wiederum mit 5 ccm Wasser. Die vereinigten wäßr. Auszüge wurden nach Volhard titriert. Durch Bromwasserstoffverlust an die Ätherschicht wird ein kleiner konstanter Fehler in die Bestimmungen eingehen; er spielt für unsere Fragestellung keine Rolle. In der Tafel 2 sind die verbrauchten ccm n/10-Silbernitrat zusammen mit dem Grad der Umsetzung in % angegeben.

Tafel 2.

	Std. (T = 21°)			Minuten (T = 72°)		
	24	48	75	5	15	30
Sulfon . . . . }	1.25	2.14	3.11	0.99	2.84	5.77 ccm
	6.2	10.7	15.5	5	14.2	28.8 % Umsetzung
Äther . . . . }	6.08	9.93	12.73	3.65	9.05	14.47 ccm
	30.4	49.6	63.6	18.2	45.2	72.3 % Umsetzung

Diese orientierende Messung ergibt eine außerordentlich starke Differenz in der Verätherungsgeschwindigkeit; die sehr viel geringere Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroxyle im Sulfon hängt wohl mit ihrer hohen Acidität zusammen. Bei dem Cyclisationsverfahren mittels der Zulaufmethode bewirkt die stark erniedrigte Verätherungsgeschwindigkeit eine Erhöhung der stationären Konzentration an noch nicht cyclisiertem Halbäther bzw. dessen Kaliumverbindung; diese höhere Konzentration begünstigt extramolekulare Reaktionen. Der relativ schlechte Verlauf der intramolekularen Ringschlussreaktion bei den Halbäthern des 4,4'-Dioxy-diphenylsulfons findet so eine einfache Erklärung.

Das Gelingen des Ringschlusses mit einer Brücke von nur 5 Methylengruppen beim Dioxydiphenylsulfon hat uns sehr überrascht. Bei den übrigen Systemen mit CH<sub>2</sub>, S und O als Zentralatom konnte selbst mit einer Hexamethylenbrücke in keinem Fall ein intramolekularer Ringschluß erzielt werden.

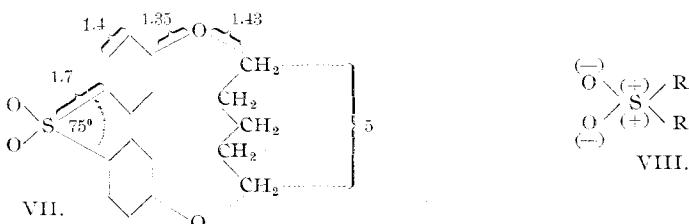
Für den Winkel am Schwefelatom in dem ungespannten Äther VI (n = 10) hat die röntgenographische Bestimmung von Kohlhaas<sup>5)</sup> einen Wert von 112.4 ± 1.5° ergeben. Daraus ließ sich aus vergleichenden Ringschlußversuchen ein Winkel von 110 ± 3° an der CH<sub>2</sub>-Gruppe im Dioxydiphenylmethan berechnen<sup>4)</sup>. Für die SO<sub>2</sub>-Gruppe ist eine derartige Relativbestimmung aus den Ausbeutekurven wegen der abweichenden Verätherungsgeschwindig-

<sup>3)</sup> A. 528, 223 [1937].

<sup>4)</sup> Lüttringhaus u. Kohlhaas, B. 72, 907 [1939].

<sup>5)</sup> Kohlhaas u. Lüttringhaus, B. 72, 897 [1939].

keit der Hydroxylgruppe in dem Sulfon II nicht möglich. Man ist hier auf eine rohe Abschätzung des Winkels aus der zum erfolgreichen Ringschluß führenden Mindestbrückenlänge angewiesen. Im Falle des Dioxydiphenylmethans gelang ein Ringschluß noch mit einer Heptamethylenbrücke; daraus würde sich unter Einsatz der bekannten Atomabstände usw. ein Winkel von rund  $102^\circ$  an der zentralen  $\text{CH}_2$ -Gruppe ergeben. Da bei dem analog gebauten Sulfon der Ringschluß noch mit einer Pentamethylenbrücke glückte, ließe sich für den Winkel an der  $\text{SO}_2$ -Gruppe von I und II auf dem gleichen geometrischen Wege (vergl. VII) der ungewöhnlich niedrige Wert von rund  $75^\circ$  abschätzen. Die tetraedrische Anordnung der vier Substituenten der Sulfongruppe ist demnach stark verzerrt, wobei natürlich offen bleibt, welchen Winkel die Bindungen der Sauerstoffatome an den Schwefel zueinander bilden. Wir haben bereits mehrfach<sup>3) 4)</sup> erörtert, daß eine solche Winkelbestimmung aus der Mindestbrückenlänge nicht ohne



Die Zahlen bedeuten Å-Einheiten.

weiteres erlaubt ist, weil der Ringschluß zu schwach gespannten Systemen führen kann, bei denen sich die Spannung in sehr geringen Beträgen auf die einzelnen Glieder verteilen mag; der nach unten abweichende Wert von  $102^\circ$  bei der  $\text{CH}_2$ -Gruppe gegenüber dem auf exakterem Wege ermittelten von  $110^\circ$  spricht deutlich in diesem Sinne, zeigt aber auf der anderen Seite, daß die Abweichung nicht übermäßig groß ist. Bei weitgehender Berücksichtigung dieser Tatsachen wäre der Winkel an der  $\text{SO}_2$ -Gruppe im 4,4'-Dioxy-diphenylsulfon zu höchstens  $90^\circ$  anzunehmen<sup>6)</sup>, es sei denn, daß der Bindungswinkel an dieser Gruppe eine ungewöhnlich niedrige Deformationsenergie zukommt. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten — entweder einem sehr kleinen, definierten Winkel oder einer sehr viel geringeren Deformationsenergie als beim Kohlenstoff-, Sauerstoff- oder Thioäther-Schwefelatom — hoffen wir auf anderen Wegen entscheiden zu können. Die tiefere Ursache zu den abweichenden Winkelverhältnissen an der Sulfongruppe liegt u. E. in dem Vorhandensein der beiden semipolaren Bindungen (VIII). Es erscheint übrigens nicht ausgeschlossen, daß infolge der besonderen Bindungs- und Ladungsverhältnisse am Schwefelatom der Sulfongruppe neben einer Deformation der Winkel bzw. Verringerung der Deformationsenergie auch die Rotationsfreiheit der Benzolkerne um ihre Bindung zur Sulfongruppe eingeschränkt sein kann und damit auch der durch gegenseitige Abstoßung der Substituenten bedingte Spreizungseffekt auf den Valenzwinkel fortfällt. Für die von uns früher gefundene starke Spreizung des Bindungswinkels

<sup>6)</sup> Dem von E. Bergmann und Tschudnowsky, B. 65, 457 [1932], aus Dipolmomentbestimmungen abgeleiteten Wert von  $109^\circ$  für den Winkel an der Sulfongruppe des Dipheuylsulfons kann nicht viel Vertrauen geschenkt werden.

am Sauerstoffatom in Diphenylätherderivaten<sup>3)</sup> wurden von Eistert<sup>7)</sup> Verschiebungen der einsamen Elektronenpaare am O-Atom in die Benzolkerne verantwortlich gemacht. Diese elektromeren Übergänge versuchen nämlich das dachförmig gebaute Molekül<sup>8)</sup> in eine Ebene zu bringen; in dieser Lage aber kommen sich die Benzolkerne so nahe, daß starke Abstoßungseffekte auftreten müssen, die zwangsläufig zur Winkelvergrößerung führen. In diesem Zusammenhange erscheint bemerkenswert, daß an der Sulfongruppe, die keine Elektronenverschiebungen zu vermitteln vermag, auch alles andere als ein Spreizungseffekt auftritt.

### Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung der Halbäther (II) sei nur am Beispiel des Mono-bromdecyläthers eingehender beschrieben. Zur Lösung von 58 g 4.4'-Dioxy-diphenylsulfon und 260 g Dekamethylenbromid in 200 ccm siedendem Alkohol läßt man unter Turbinieren 36 ccm 3.32-n. alkohol. Kalilauge tropfen. Nach weiterem 2-stdg. Kochen gießt man in viel warmes Wasser. Die Dekamethylenbromidschicht wird zur Entfernung der überschüssigen Dioxyverbindung noch wiederholt mit warmem Wasser ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des überschüssigen Dekamethylenbromids bei 0.1 mm Druck nimmt man den Rückstand in Benzol auf und schüttelt ihn nach Zugabe von etwas Ligroin erschöpfend mit Claisen-Lauge aus. Die alkalischen Auszüge werden gleich mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Rückstand des Ätherauszuges wird noch je 2-mal mit Petroläther bzw. 30-proz. Alkohol ausgekocht und von Lösungsmittelresten im Vak. auf dem Wasserbade befreit.

5.55 mg Sbst.: 2.229 mg AgBr.

$C_{22}H_{29}O_4SBr$ . Ber. Br 17.03. Gef. Br 17.09.

4.4'-Dioxy-diphenylsulfon-mono-[ $\zeta$ -brom-hexyläther]: Darstellung analog aus Hexamethylenbromid.

8.913 mg Sbst.: 3.034 mg AgBr.

$C_{18}H_{21}O_4SBr$ . Ber. Br 19.35. Gef. Br 19.55.

4.4'-Dioxy-diphenylsulfon-mono-[ $\varepsilon$ -brom-pentyläther]: Darstellung analog aus Pentamethylenbromid.

8.318 mg Sbst.: 2.93 mg AgBr.

$C_{17}H_{19}O_4SBr$ . Ber. Br 20.03. Gef. Br 20.24.

4.4'-Dioxy-diphenylsulfon-mono-[ $\gamma$ -brom-propyläther] wurde analog aus Trimethylenbromid dargestellt und nicht ganz farblos erhalten.

4.502 mg Sbst.: 2.133 mg AgBr.

$C_{15}H_{15}O_4SBr$ . Ber. Br 27.12. Gef. Br 27.21.

4.4'-Dioxy-diphenylsulfon-dekamethylenäther (III,  $n = 10$ ): Die Cyclisation des Bromdecyläthers wurde in der früher beschriebenen Weise<sup>9)</sup> ausgeführt. 16 g des Äthers, in 200 ccm Amylalkohol gelöst, ließ man innerhalb von 18 Stdn. gleichmäßig in eine Suspension von 20 g wasserfreiem

<sup>7)</sup> „Tautomerie und Mesomerie“, Stuttgart 1938, S. 100.

<sup>8)</sup> Dieser Bautyp wurde für den Thioäther VI ( $n = 10$ ) im festen Zustande von Kohlhaas (a. a. O.) röntgenographisch bewiesen.

<sup>9)</sup> A. 528, 211 [1937].

Kaliumcarbonat in 1 l Amylalkohol unter starkem Sieden und Turbinieren einfließen. Die Lösung wurde noch heiß von anorganischem Material abfiltriert und im Vak. eingedampft. Den Rückstand zog man mehrfach mit Benzol aus, schüttelte ihn zur Entfernung phenolischer Anteile mit Claisen-Lauge und sublimierte den Rückstand der Neutralschicht bei 200° und 0.02 mm Druck im Vakuum. Die sublimierten Krystalle (3.2 g) wurden aus Alkohol und Eisessig umkristallisiert; Schmp. 144.5°. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 24.4%. Mit dem früher durch Oxydation des Dioxydiphenylsulfid-dekamethylenäthers mit Phthalomonopersäure erhaltenen Sulfon gleichen Schmelzpunktes gab die Substanz keine Depression. Sie ist in Alkohol schwer löslich, leichter löslich in Chloroform.

Der Äther ist unter den Versuchsbedingungen vollkommen beständig: 0.5 g kochte man 20 Stdn. in 20 ccm Amylalkohol, der 1 g Pottasche enthielt. Nach Filtrieren, Vertreiben des Lösungsmittels, Aufnehmen in Benzol, Waschen mit Wasser und Abdestillieren des Benzols lieferte der Rückstand nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol 0.46 g der unveränderten Substanz vom Schmp. 144°.

4.85 mg Sbst.: 12.11 mg CO<sub>2</sub>, 3.18 mg H<sub>2</sub>O. — 10.9 mg Sbst. in 151.6 mg Campher; Δ: 8.3°.

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. C 68.05, H 7.22, Mol.-Gew. 388. Gef. C 68.13, H 7.36, Mol.-Gew. 347.

4.4'-Dioxy-diphenylsulfon-hexamethylenäther (III, n = 6). Aus 14.8 g des Bromhexyläthers unter den angegebenen Bedingungen, bei einer Einlaufzeit von 20 Stdn. Nach der beschriebenen Aufarbeitung lieferte der Neutralteil bei der Sublimation bei 190° und 0.08 mm 1.2 g (10% d. Th.) eines krystallinen Sublimats, das, aus Alkohol umkristallisiert, farblose Krystalle vom Schmp. 155° gab.

4.906 mg Sbst.: 11.75 mg CO<sub>2</sub>, 2.68 mg H<sub>2</sub>O. — 8.4 mg Sbst. in 89.1 mg Campher; Δ: 11.5°.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. C 65.08, H 6.02, Mol.-Gew. 332. Gef. C 65.35, H 6.11, Mol.-Gew. 328.

4.4'-Dioxy-diphenylsulfon-pentamethylenäther (III, u = 5). Die Cyclisation erfolgte wie beim Dekamethylenäther beschrieben. Zur Anwendung kamen 14.9 g des entsprechenden Halbäthers bei einer Einlaufzeit von 20 Stdn. Der ölige Rückstand des Neutralteils lieferte bei der Vakuumsublimation (etwa 140° und 0.02 mm Druck) 500 mg (5.7% d. Th.) einer krystallinen Substanz, die, aus viel Alkohol umkristallisiert, farblose Krystalle vom Schmp. 202° ließ.

4.736 mg Sbst.: 11.175 mg CO<sub>2</sub>, 2.43 mg H<sub>2</sub>O. — 16.7 mg Sbst. in 167.9 mg Campher; Δ: 12.1°.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. C 64.15, H 5.66, Mol.-Gew. 318. Gef. C 64.36, H 5.74, Mol.-Gew. 329.

Ein analog ausgeführter Cyclisationsversuch des Brompropyläthers (18.8 g) ergab 7.2 g polymerer Reaktionsprodukte, die bereits nach Filtrieren der verdünnten amylalkohol. Lösung und Entfernung der anorganischen Bestandteile anfielen. Nach der üblichen Aufarbeitung lieferte der Neutralteil bei der Sublimation bei 150° und 0.03 mm Druck keine Spur eines Destillats. Der Versuch eines intramolekularen Ringschlusses verlief also negativ.

Dem Institutedirektor, Hrn. Prof. Dr. P. A. Thiessen, danken wir für sein stetes Interesse und die Förderung unserer Arbeiten, der Justus-Liebig-Gesellschaft für ein an den Zweitgenannten von uns verliehenes Stipendium.