

Durch Anlagerung von Brom an den Methylester in Chloroform-Lösung bei 15—20° entsteht das Dibromid des Methylesters, das nach dem Lösen in Methylalkohol und sehr wenig Benzol unter Abdunsten im Vakuum über Paraffin in weißen Nadeln krystallisiert; Schmp. 147—148° nach vorhergehendem Sintern; nicht kr.-fl.



p-Phenyl-zimtsäure-äthylester: Weiße oder schwach gelbliche Nadeln, auch tafelige Prismen aus Aceton + Wasser, schmilzt übereinstimmend mit Heys und von Brauns Angabe bei 86—87°; nicht kr.-fl.; bei Unterkühlung der amorphen Schmelze unterhalb etwa 63° scheint eine II. kr.-feste, wesentlich tiefer, bei etwa 65°, schmelzende Form zu entstehen.

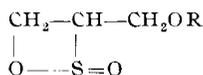
Über *p*-Phenyl-benzoesäure (Schmp. 223°) ist zu bemerken, daß sie ähnlich wie Anissäure und *p*-Äthoxy-benzoesäure an sich nicht oder nur latent kr.-fl. auftritt; in Mischungen mit Anissäure, α -Anisal-propionsäure, Sorbinsäure und anderen derartigen Säuren kann sie monotrop kr.-fl. werden⁷⁾. Die kr.-fl. Carbonsäuren bilden beim Schmelzen fast regelmäßig die schlierig beweglichen und nicht die Stäbchen oder die pockigen kr.-fl. Formen⁸⁾.

96. H. Staudinger und B. Ritzenthaler: Über hochpolymere Verbindungen, 104. Mitteil.¹⁾: Über die Anlagerung von Schwefeldioxyd an Äthylen-Derivate.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. d. Universität Freiburg/Br.]

(Eingegangen am 4. Februar 1935.)

Es wird in dieser Arbeit gezeigt, daß durch Anlagerung von Schwefeldioxyd an Äthylen-Derivate hochpolymere Verbindungen entstehen, die als Hetero-polymerisate aufzufassen sind²⁾, und die eine ähnliche Konstitution aufweisen wie hochmolekulare Ozonide und Peroxyde³⁾. Über die Anlagerung von Schwefeldioxyd an Äthylen-Derivate liegen eine Reihe von Beobachtungen vor. So entstehen nach Solonina⁴⁾ bei der Behandlung von Allyl-Äthern mit Schwefeldioxyd amorphe Produkte, die sich nur in Alkalien lösen und durch Erhitzen wieder in die Komponenten gespalten werden, was den Anlaß zu folgender Formulierung gab:



⁷⁾ Vorländer u. Gahren, B. **40**, 1967 [1907]; R. Walter, B. **58**, 2303 [1925].

⁸⁾ B. **40**, 4532 [1907]; Physik. Ztschr. **31**, 431 [1930].

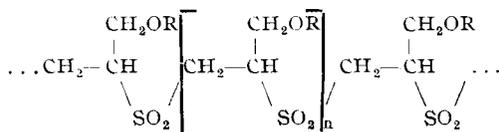
¹⁾ 103. Mitteil. Zanger-Festschrift, Verlag Rascher, Zürich 1934; 102. Mitteil. H. Staudinger u. B. Ritzenthaler, B. **67** 1773 [1934].

²⁾ Th. Wagner-Jauregg, B. **63**, 2313 [1930]; über hochmolekulare Heteropolymerisate von Dimethylketen mit Phenylisocyanaten und Schwefelkohlenstoff, vergl. H. Staudinger, Helv. chim. Acta **8**, 306 [1925]; vergl. ferner: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag. J. Springer, Berlin 1932), S. 3 ff; im folgenden als „Buch“ zitiert.

³⁾ H. Staudinger, B. **58**, 1088 [1925].

⁴⁾ W. Solonina, Journ. russ. phys. Chem. **30**, 826 [1888]; ferner C. **1899**, I, 249.

Diese Verbindungen sind aber, ebenso wie die später beschriebenen Additionsprodukte, als polymere Sulfone zu formulieren:



Nach Solonina unterbleibt die Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Äthylen-Verbindungen, wenn diese stark negative Substituenten wie COOH-Gruppen oder Halogene enthalten, eine Feststellung, die auch wir bestätigen können. Weiter erhielt F. Hofmann⁵⁾ durch Addition von Schwefeldioxyd an Dihydro-benzol ein amorphes Produkt, das er durch Erhitzen nur teilweise in die Komponenten spalten konnte. Ein besonderes Interesse besitzt ein Patent der BASF⁶⁾ über die Reaktion zwischen Butadien-kohlenwasserstoffen und Schwefeldioxyd; denn hier wird zum ersten Mal hervorgehoben, daß man je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Reaktionsprodukte erhalten kann, und zwar entstehen bei kurzer Einwirkungsdauer von wäßrigen Schwefeldioxyd-Lösungen leicht lösliche, kristallisierte, bei längerer Einwirkungsdauer unlösliche, amorphe Produkte; beide Reaktionsprodukte zerfallen beim Erhitzen in die Ausgangsmaterialien⁷⁾. Nach unseren Erfahrungen hängt die Bildung von monomeren und polymeren Produkten nicht von der Dauer der Einwirkung ab, sondern von der Konzentration des Schwefeldioxyds und von der Art der Katalysatoren. Die monomeren Produkte sind wie es nach dem Patent erscheinen könnte, keine Zwischenprodukte, die durch Polymerisation in die polymeren Produkte übergehen. Mit Additionsprodukten von Butadien-kohlenwasserstoffen und Schwefeldioxyd haben sich auch weiter C. Harries⁸⁾, Bruin⁹⁾, Ostromisslenski¹⁰⁾, Matthews und Strange¹¹⁾ beschäftigt. Nach Abschluß dieser Arbeit¹²⁾ sind dann ausführliche Untersuchungen von Eigenberger¹³⁾, ferner von Baker, Botema und Strating¹⁴⁾ über dieses Thema erschienen, und zwar wurde nachgewiesen, daß durch die Behandlung von Butadienen mit ätherischen Lösungen von Schwefeldioxyd bei 100° niedermolekulare Sulfone in einer Ausbeute von etwa 60% entstehen. Ebenso konnte durch Einwirkung von NH₄H₂SO₃ ein monomeres Produkt erhalten werden.

⁵⁾ F. Hofmann u. P. Damm, *Mitteil. a. d. Schles. Kohleforsch.-Inst. d. Kais.-Wilh.-Ges.* **2**, 69 [1925]; ferner *C.* **1926**, I, 2342.

⁶⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 236386 (Friedl, *Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat.* **10**, 1908 [1910].

⁷⁾ Es wurde in der Patentschrift vorgeschlagen, Isopren und andere Butadien-kohlenwasserstoffe über diese Additionsprodukte zu reinigen, vergl. auch H. Le Basset u. H. G. Williams, *Journ. chem. Soc. London* **1932**, 2324.

⁸⁾ C. Harries, *A.* **388**, 166 [1911].

⁹⁾ Bruin, *Proc. Acad. Wetensch. Amsterdam* **17**, 585 [1914].

¹⁰⁾ J. Ostromisslenski, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **47**, 1983 [1915].

¹¹⁾ Matthews u. Strange, *Brit. Pats.* 6897 [1914], 5073; 5074 [1915].

¹²⁾ Vorliegende Arbeit wurde vor 4 Jahren abgeschlossen.

¹³⁾ E. Eigenberger, *Journ. prakt. Chem.* **127**, 325 [1930], **129**, 312 [1931], **131**, 289 [1931].

¹⁴⁾ H. J. Baker u. J. A. Botema, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **51**, 294 [1932]; ferner J. Baker u. J. Strating, ebenda **53**, 525 [1934].

Auch im hiesigen Institut wurde vor mehreren Jahren von W. Stark¹⁵⁾ die Beobachtung gemacht, daß sich aus flüssigem Schwefeldioxyd mit Butadien neben hochpolymeren Produkten in geringer Menge niedrigmolekulare Sulfone bilden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung, unter welchen Bedingungen die Bildung von monomeren oder polymeren Produkten verläuft. Weiter wurde geprüft, welche Verbindungen sich überhaupt mit Schwefeldioxyd umsetzen.

Additionsfähigkeit von Schwefeldioxyd an verschiedene Äthylen-Derivate.

Die Addition von Schwefeldioxyd an einfache Äthylen-Derivate findet ziemlich langsam statt, an Äthylen selbst nur bei Gegenwart von peroxydhaltigen Katalysatoren. Viel rascher setzen sich Butadien-kohlenwasserstoffe um, und auch hier wird durch peroxyd-haltige Katalysatoren die Polymerisation stark beschleunigt. Entsprechend den Erfahrungen von Solonina konnten wir an Vinylchlorid und Acrylsäure-ester kein Schwefeldioxyd anlagern. Demnach besteht kein direkter Zusammenhang zwischen der Fähigkeit eines ungesättigten Stoffes, ein normales Polymerisationsprodukt zu bilden und der Bildungsmöglichkeit von Hetero-polymerisaten mit Schwefeldioxyd; denn der Acrylsäure-ester polymerisiert viel leichter als z. B. das Butadien, liefert aber im Gegensatz zu letzterem keine Hetero-polymerisate. Bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Styrol erhält man neben normalen Polymerisationsprodukten ein Hetero-polymerisat, das aber nicht rein hergestellt werden konnte, da sich beide Produkte nicht trennen ließen.

Interessant ist, daß in allen Fällen, wo Additionsfähigkeit von ungesättigten Verbindungen mit Schwefeldioxyd beobachtet wurde, die Reaktion durch peroxyd-haltige Katalysatoren wesentlich beschleunigt wird. Weitaus die stärkste katalytische Wirkung hat dabei ein peroxyd-haltiger Äther¹⁶⁾, wie er beim Stehen von trockenem Äther an der Luft sich bildet; schwächere Wirkung besitzen in abnehmender Richtung Ozon in Chloroform, Benzopersäure, Benzoyl-peroxyd. Das sehr reaktionsträge Äthylen kann nur durch den stärksten Katalysator, peroxyd-haltigen Äther, in Reaktion gebracht werden. Der Mechanismus der Einwirkung der peroxyd-haltigen Katalysatoren auf den Polymerisationsverlauf wurde schon früher gelegentlich der Polymerisation des Vinylacetates¹⁷⁾, wo ähnliche Erscheinungen auftreten, zu erklären versucht. Danach leitet aktivierter Sauerstoff die Ketten-Reaktion ein und führt zur Bildung des ersten aktivierten Moleküls, das dann zur weiteren Ketten-Reaktion¹⁸⁾ Anlaß gibt. Die Reaktion zwischen Äthylen und Schwefeldioxyd und aktivem Peroxyd läßt sich so folgendermaßen formulieren¹⁹⁾:

¹⁵⁾ Unveröffentlichte Versuche von W. Stark, 1928.

¹⁶⁾ A. Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide (Verlag Th. Steinkopff, Leipzig 1931), S. 74 ff.; F. G. Fischer, A. **479**, 233 [1929].

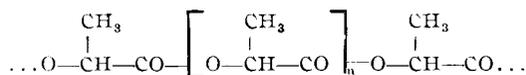
¹⁷⁾ H. Staudinger u. A. Schwalbach, A. **488**, 33 [1931].

¹⁸⁾ Über die Bildung hochpolymerer Produkte durch Ketten-Reaktion, vergl. Buch, S. 149, 255.

¹⁹⁾ Es ist dabei noch unentschieden, ob das erste aktivierte Molekül durch Einwirkung von Sauerstoff auf Äthylen oder auf Schwefeldioxyd entsteht.

Aus der Unlöslichkeit der Sulfone darf man aber nicht ohne weiteres auf einen sehr hohen Polymerisationsgrad schließen; denn auch das von Baumann und Walther²²⁾ hergestellte dimolekulare Di-äthylensulfon ist schon äußerst schwer löslich, und es wäre deshalb nicht ausgeschlossen, daß nur tri- oder tetra-molekulare Produkte vorliegen. Auf die sehr hochmolekulare Natur dieser Hetero-polymerisate schließen wir aber aus folgender Beobachtung. Merkwürdigerweise löst sich das Propylen-sulfon unverändert in konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure zu sehr hochviscosen Lösungen, die sich ähnlich wie die Lösungen von eu-kolloiden Poly-styrolen in indifferenten Lösungsmitteln verhalten. Daraus kann man, wie nachher ausgeführt, auf den hohen Polymerisationsgrad dieses Hetero-polymerisates schließen und man kann dann auch weiter annehmen, daß das Poly-äthylensulfon, das ganz gleiche Bildungsbedingungen hat, einen ähnlichen Polymerisationsgrad hat.

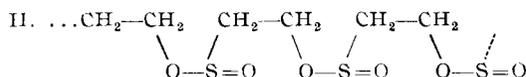
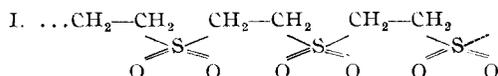
Der große Löslichkeitsunterschied zwischen Poly-äthylensulfon und Poly-propylensulfon könnte allerdings die Vermutung aufkommen lassen, daß hier anders konstruierte Stoffe vorliegen. Er ist aber darauf zurückzuführen, daß die seitenständigen Methylgruppen die Löslichkeit des Poly-propylensulfons stark erhöhen. Ähnliche Erfahrungen liegen ja auch bei den Paraffinen vor; so sind methyl-substituierte Paraffine, wie z. B. Hydrokautschuk zum Unterschied von normalen Paraffinen gleicher Kettenlänge leicht löslich²³⁾. Weiter ist auch das Poly-methylglycolid:



viel leichter löslich als das unsubstituierte Glykolid²⁴⁾:



Für die Hetero-polymerisate kommen zwei Formeln in Betracht: einmal die eines polymeren Sulfons, (Formel I), weiter die eines polymeren Sulfinsäure-esters²⁵⁾. (Formel II)



Gegen die letztere Formulierung und für die Sulfon-Formel spricht die Beständigkeit gegen Oxydationsmittel, z. B. gegen konzentrierte Salpetersäure, aus der sich das Produkt unverändert umkrystallisieren läßt. Ebenso werden die Stoffe durch Einwirkung von Brom nicht verändert. Sehr unbeständig sind sie dagegen gegen verdünnte Alkalien und Barytwasser. Es entsteht bei

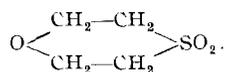
²²⁾ E. Baumann u. G. Walther, B. **26**, 1132 [1893].

²³⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, Helv. chim. Acta **15**, 221 [1932].

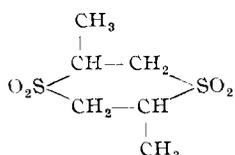
²⁴⁾ Unveröffentlichte Versuche von S. Bezzi im hiesigen Laboratorium.

²⁵⁾ Hochpolymere Ester von Oxysäuren sind kürzlich von Carothers vielfach beschrieben. W. H. Carothers u. Mitarbeiter, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 761, 1559, 4105 [1932], **55**, 4714 [1933].

der Spaltung mit Baryt ein Gemisch von Bariumsalzen von Sulfinsäuren neben geringen Mengen Neutralkörper. Aus dem Poly-äthylen-sulfon wurde dabei das schon von Baumann und Walther²⁶⁾ beschriebene Di-äthylenoxyd-sulfon isoliert:



Aus dem Poly-propylen-sulfon wurde ein kristallisierter neutraler Stoff folgender Zusammensetzung erhalten:



Aus den Poly-sulfonen versuchten wir durch Behandeln mit unzureichenden Mengen Barytwasser eine polymer-homologe Reihe von abgebauten Sulfonen herzustellen, um so in ähnlicher Weise in den Aufbau der hochpolymeren Sulfone einzudringen, wie dies früher bei der Konstitutionsaufklärung der Poly-oxymethylene²⁷⁾ geschah. Aber unsere Versuche führten bisher zu keinem Ziel.

Viscositäts-Messungen an Lösungen von Poly-propylen-sulfon.

Die Lösungen des Poly-propylen-sulfons in konzentrierter Schwefelsäure oder Salpetersäure sind hochviscos und zeigen Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz. Die Viscositäts-Messungen wurden im Ubbelohdeschen Viscosimeter bei verschiedenen Drucken und verschiedener Temperatur ausgeführt und nach der von Kroepelin²⁸⁾ angegebenen Formel aus den Dimensionen des Viscosimeters das Geschwindigkeitsgefälle berechnet. Daraus wurden dann die η_{sp}/c -Werte bei verschiedenen Geschwindigkeitsgefällen berechnet und dann weiter durch graphische Interpolation oder Extrapolation die η_{sp}/c -Werte bei drei Geschwindigkeitsgefällen ausgewertet²⁹⁾.

Tabelle 1: Viscosität von Poly-propylen-sulfon in konzentrierter Schwefelsäure.

gd-mol	% Geh.	10 cm Hg				30 cm Hg				60 cm Hg			
		20°		60°		20°		60°		20°		60°	
		η_{sp}	η_{sp}/c										
0.1	1.06	30	300	19.9	19.9	18.2	182	15.8	158	12.32	123.2	10.88	108.8
0.05	0.5	7.35	147	4.89	97.9	5.00	100	3.74	74.8	3.87	77.4	3.1	62.0
0.025	0.025	2.71	108.4	2.11	84.4	1.96	78.4	1.71	68.4	1.63	65.2	1.51	60.4

²⁶⁾ E. Baumann u. G. Walther, B. **26**, 1138 [1893].

²⁷⁾ H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta **8**, 41 [1925]; Buch, S. 233.

²⁸⁾ H. Kroepelin, B. **62**, 3065 [1932].

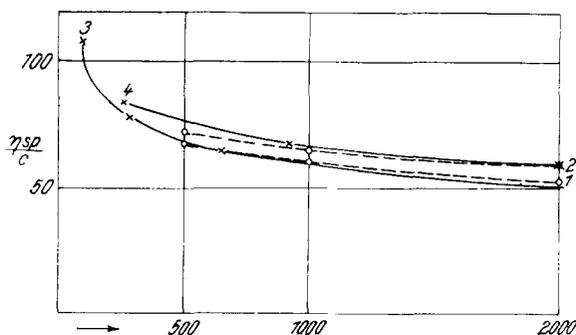
²⁹⁾ Es wurde in gleicher Weise wie bei der Untersuchung der Lösungen vom eukolloiden Poly-styrol verfahren; vergl. Buch, S. 188.

Tabelle 2: η_{sp}/c von Poly-propylen-sulfon bei gleichem Geschwindigkeits-Gefälle.

G. F.	0.1 gd-mol.		0.05 gd-mol.		0.025 gd-mol.	
	20°	60°	20°	60°	20°	60°
120	137	166	105	98	96	94
150	—	157	98	86	92	82
300	—	129	78	65	78	64

Aus der Tatsache, daß die η_{sp}/c -Werte bei 20 und 60° bei gleichem Geschwindigkeits-Gefälle ungefähr die gleichen sind und aus der weiteren Tatsache, daß die η_{sp}/c -Werte in nieder-viscoser Lösung³⁰⁾ bei gleichem Geschwindigkeits-Gefälle konstant sind, kann geschlossen werden, daß das Poly-propylen-sulfon nicht micellar, sondern molekular gelöst ist. Eine 0.025 gd-mol. Lösung dieses Poly-sulfons in konzentrierter Schwefelsäure verhält sich ähnlich wie eine 0.025 gd-mol. Lösung des Eu-poly-styrols vom Molekulargewicht 280000 in Tetralin, hat also ungefähr die gleiche spezifische Viscosität und zeigt die gleichen anormalen Strömungserscheinungen wie diese, wie folgende graphische Darstellung zeigt.

Graphische Darstellung: Vergleich der η_{sp}/c -Werte von Polystyrol in Tetralin und Poly-propylen-sulfon in konzentrierter Schwefelsäure bei verschiedenen Geschwindigkeits-Gefällen.



1. 0.025 gd-mol bei 20° von Poly-styrol Mol. Gew. 280 000.
2. 0.025 gd-mol bei 60° von Poly-styrol Mol. Gew. 280 000.
3. 0.025 gd-mol bei 20° von Poly-propylen-sulfon.
4. 0.025 gd-mol bei 60° von Poly-propylen-sulfon.

Aus dieser Gleichheit der Viscositäts-Erscheinungen kann man schließen, daß in den Lösungen von Poly-propylen-sulfon in Schwefelsäure und von Poly-styrol in Tetralin Moleküle ungefähr gleichen Baues und ungefähr gleicher Kettenlänge vorhanden sind. Danach dürften größenordnungs-

³⁰⁾ Die Viscositäts-Messungen wurden in etwas zu konzentrierter Lösung ausgeführt. Bei der Vornahme dieser Versuche im Jahre 1929 waren noch nicht die Begriffe Grenzkonzentration, Grenzviscosität, vergl. Buch, S. 131 u. 134, entwickelt. Die η_{sp}/c -Werte sind also etwas zu hoch. Da aber die Viscositäts-Messungen in diesem Fall nur eine Abschätzung des Molekulargewichts erlauben, so haben wir davon abgesehen, die spez. Viscositäten in sehr niederviscosen Lösungen nochmals zu bestimmen.

gemäß in diesem Poly-propylen-sulfon 2000 Grundmoleküle Propylen und 2000 Grundmoleküle Schwefeldioxyd zu einer langen Kette gebunden sein. Es kann sich nur um eine ganz schätzungsweise Angabe handeln, da bei der Berechnung der Kettenlänge nach der Gleichung

$$\eta_{sp}(1.4\%) = y \cdot n$$

der y-Wert für ein Kettenglied in konzentrierter Schwefelsäure unbekannt ist.

Schwefeldioxyd und Butadien-Derivate.

Wie schon früher beobachtet wurde, entstehen bei der Umsetzung von Butadien, Isopren und Dimethyl-butadien neben hochpolymeren Sulfonen je nach den Versuchs-Bedingungen mehr oder weniger große Mengen monomerer Sulfone. Beim Zusammengeben von molekularen Mengen von Kohlenwasserstoffen und Schwefeldioxyd bildet sich nach unseren Versuchen beim Dimethyl-butadien das Monosulfon in der größten, beim Butadien in der geringsten Ausbeute.

Tabelle 3: Bildung von Mono- und Poly-sulfon beim Zusammengeben molarer Mengen Kohlenwasserstoff und Schwefeldioxyd bei 20°.

Kohlenwasserstoff	Ausbeute an Mono-sulfon in %	Ausbeute an Poly-sulfon in %
Butadien	11	89
Isopren	16	84
Dimethyl-butadien	61	39

Die polymeren Sulfone sind dabei wieder sehr hochmolekular, wie sich aus Viscositäts-Messungen in konzentrierter Schwefelsäure ergibt, ohne daß sich auch hier genaue Angaben über den Polymerisationsgrad machen lassen.

Die monomeren Sulfone sind keine Vorstufen der Polymerisate, denn sie sind beständig und lassen sich nicht in polymere Produkte überführen. Die Reaktion zwischen Butadien-Kohlenwasserstoffen und Schwefeldioxyd kann je nach den Polymerisations-Bedingungen zu monomeren oder polymeren Produkten führen, ähnlich wie durch Polymerisation von Formaldehyd je nach den Versuchs-Bedingungen Trioxymethylen oder hochmolekulare Poly-oxy-methylene erhalten werden können³¹⁾. Wir haben uns auch bemüht, beim Äthylen und Propylen die Reaktion so zu leiten, daß niedermolekulare Additionsprodukte entstehen; diese konnten aber bisher nicht erhalten werden.

Nach unseren Erfahrungen entstehen die hochpolymeren Butadien-sulfone bei raschem Reaktionsverlauf, während die Bildung der Monomeren bei langsamer Umsetzung vor sich geht. So zeigt z. B. folgende Tabelle 4, daß die Ausbeute an polymerem Butadien-sulfon größer ist, wenn man die Reaktionsprodukte in molekularen Mengen aufeinander einwirken läßt, als wenn man einen Überschuß von Schwefeldioxyd dazugibt.

³¹⁾ L. Pratesi, Gazz. chim. Ital. **14**, 139 [1894]; H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta **8**, 41 [1925]; H. W. Kohlschütter, A. **482**, 90 [1930].

Tabelle 4: Ausbeute an Poly-butadien-sulfonen beim Zusammengeben von Butadien und Schwefeldioxyd in verschiedenen molaren Verhältnissen.

1 Mol Butadien + Mol SO ₂	Ausbeute an Poly-sulfon	Ausbeute an monomerem Sulfon
1	89	11
2	69	31
5	54	46

Wenn man weiter durch Zusatz von peroxyd-haltigen Katalysatoren die Reaktion zwischen Butadien und Schwefeldioxyd stark beschleunigt, entstehen nur die hochmolekularen Polymerisate; niedermolekulare sind dabei nicht nachzuweisen.

Bekanntlich kann die Polymerisation von ungesättigten Verbindungen durch Zugabe von Antikatalysatoren verzögert oder sogar verhindert werden. Solche Antikatalysatoren sind nach Untersuchungen von Moureu und Dufraisse³²⁾ ein- und mehrwertige Phenole. Dabei ergab sich, daß mit zunehmender Autoxydations-Fähigkeit der Phenole in alkalischer Lösung ihr antikatalytischer Charakter wächst. Phenol und Resorcin haben also die geringste Wirkung, viel größer ist sie beim Brenzcatechin und Hydrochinon und besonders stark ausgeprägt bei dem sauerstoff-empfindlichen Pyrogallol. Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß diese mehrwertigen Phenole auch die Bildung der hochmolekularen Hetero-polymerisate verzögern oder hemmen. Dadurch ist die Bildung der monomeren Sulfone, die in langsamer Reaktion entstehen, begünstigt. Durch Zusatz von Pyrogallol kann die Umsetzung von Butadien-kohlenwasserstoffen und Schwefeldioxyd so geleitet werden, daß die hochpolymeren Hetero-polymerisate überhaupt nicht entstehen, sondern daß sich nur die monomeren Sulfone bilden. Diese monomeren Sulfone sind also auf diese Weise leicht zugänglich geworden³³⁾.

Es wurde die Umsetzung von molekularen Mengen Schwefeldioxyd und Butadien bei 20° mit wachsenden Mengen der verschiedenen Phenole untersucht; dabei tritt in allen Fällen eine vollständige Umsetzung ein. Die folgende Tabelle gibt die Ausbeute an monomerem Sulfon bei Zusatz wechselnder Mengen der verschiedenen Phenole an.

Tabelle 5: Wirksamkeit verschiedener Phenole auf das System Butadien und Schwefeldioxyd, gemessen an der Ausbeute an Monobutadien-sulfon in %.

Menge des Katalysators in Gew.-%	Phenol	Resorcin	Phloro- glucin	Hydro- chinon	Brenz- catechin	Pyro- gallol
0.001	0	0	0	12	13	39
0.01	0	0	0	33	39	100
0.1	0	0	0	85	89	100
1.0	11	7.3	41.5	100	100	100

³²⁾ C. Moureu u. C. Dufraisse, Compt. rend. Acad. Sciences **169**, 1068 [1919], **174**, 258 [1922], **175**, 127 [1922]; ferner Dtsch. Reichs-Pat. 340871 (Friedl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **13**, 110 [1921].

³³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 506839 [1930]; C. **1930**, II, 2829.

gleiche ist wie für Sulfone in konzentrierter Schwefelsäure. Die K_m -Konstante für Poly-propylen-sulfon mit drei Kettengliedern ist $3 \times 0.93 \times 10^{-4} = 2.79 \times 10^{-4}$, für die Butadien-sulfone mit fünf Kettengliedern³⁶⁾ $5 \times 0.93 \times 10^{-4} = 4.65 \times 10^{-4}$.

Tabelle 6: Viscosität von 0.025 gd-mol. Lösungen verschiedener Poly-sulfone*) in konzentrierter Schwefelsäure bei 20°.

Substanz	$\eta_{sp}^{37)}$	η_{sp}/c	K_m	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
Propylen-sulfon ...	2.81	112.4	$2.79 \cdot 10^{-4}$	390000	3700
Butadien-sulfon ...	1.78	71.2	$4.65 \cdot 10^{-4}$	156000	1300
Isopren-sulfon	1.60	64.0	$4.65 \cdot 10^{-4}$	135000	1000
Dimethyl-butadien-sulfon	1.41	56.4	$4.65 \cdot 10^{-4}$	120000	840

*) Sämtliche Sulfone sind mit Katalysatoren dargestellt.

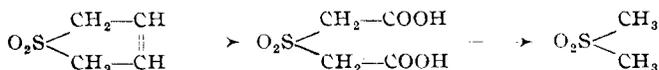
Die Poly-butadien-sulfone werden schon bei 200° pyrogen gespalten, während die Poly-äthylen- und Poly-propylen-sulfone erst bei 300° zerfallen. Die leichte Spaltbarkeit ist auf die Allyl-Gruppierung³⁸⁾ zurückzuführen.

Merkwürdig ist die große Beständigkeit dieser ungesättigten Sulfone gegen konzentrierte Salpetersäure und ebenso gegen Brom. Eine Lösung der Sulfone in konzentrierter Schwefelsäure entfärbt z. B. kein Brom. Die Reaktions-Trägheit der Doppelbindungen findet sich aber auch bei den monomeren Sulfonen. Die Poly-sulfone werden durch Alkalien und Barytwasser leicht gespalten; auch hier konnte kein stufenweiser Abbau des langen Ketten-Moleküls durch Baryt erreicht werden.

Die monomeren Butadien-sulfone.

Die monomeren Butadien-sulfone sind mittlerweile verschiedentlich untersucht worden³⁹⁾. Wir können aus unseren Erfahrungen noch Folgendes hinzufügen:

Um die bei der Durchführung der Arbeit unbekannt Konstitution aufzuklären, oxydierten wir mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung und führten das Butadien-sulfon über die Sulfon-diessigsäure in das gut kristallisierte Dimethyl-sulfon über.



³⁶⁾ Bei gestreckter Kette, nicht aber bei einer Mäanderform der Moleküle.

³⁷⁾ vergl. Anm. 29.

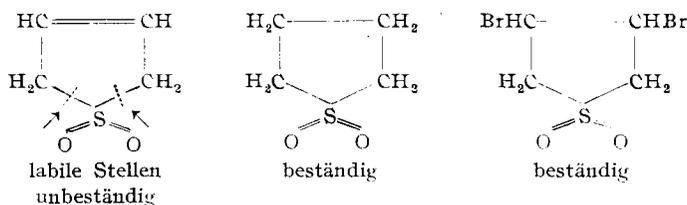
³⁸⁾ Über den Einfluß der Allylgruppierung auf die Verkrackung längerer Ketten vergl. H. Staudinger u. A. Rheiner, *Helv. chim. Acta* **7**, 23 [1924]; H. Staudinger, *B.* **57**, 1205 [1924]; H. Staudinger u. H. F. Bondy, *A.* **468**, 5 [1929]; H. Staudinger, *Kolloid-Ztschr.* **54**, 138 [1931].

³⁹⁾ E. Eigenberger, *Journ. prakt. Chem.* **127**, 325 [1930], **129**, 312 [1931], **131**, 289 [1931]; J. Baker, A. Botema u. J. Strating, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **51**, 294 [1932], **53**, 294 [1932].

Die monomeren Sulfone sind zum Unterschiede von polymeren Sulfonen in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, lösen sich aber auch in Wasser. Aus Aceton lassen sie sich in gut ausgebildeten Krystallen gewinnen, die ebenfalls von E. Sauter⁴⁰⁾ röntgenographisch untersucht sind. Die Sulfone lösen sich auch weiter in konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure; durch Abdampfen der konzentrierten Salpetersäure lassen sie sich unverändert wieder gewinnen. Merkwürdigerweise wird dabei diese ungesättigte Verbindung nicht oxydiert.

Die Reaktions-Trägheit der Doppelbindung zeigt sich weiter auch gegenüber Brom, das nicht addiert wird. Ganz anders verhält sich das Butadien-sulfon in wäßriger Lösung, wo es sehr leicht Brom aufnimmt und ein gut krystallisiertes Dibromid liefert. In wäßriger Lösung läßt es sich auch leicht katalytisch reduzieren⁴¹⁾.

Die gesättigten Sulfone sind in der Hitze viel beständiger als die ungesättigten Sulfone. Das Butadien-, Isopren- und Dimethyl-butadien-sulfon wird beim Erhitzen auf etwas über 100⁰ glatt in die Komponenten zerlegt. Dieser leichte Zerfall der Sulfone, der auch beim Dibenzyl-sulfon⁴²⁾ und ebenso beim Tetraphenyl-äthylen-sulfon⁴³⁾ festgestellt worden ist, beruht auf der lockernden Wirkung der Allylgruppe. Die gesättigten Sulfone, das Buten-sulfon und ebenso das Dibromid des Butadien-sulfons, zersetzen sich erst bei viel höherer Temperatur, weil hier die lockernde Wirkung der Doppelbindung nicht vorhanden ist. Wir haben also hier wieder ein gutes Beispiel für die schon oben erwähnte Allyl-Gruppierungsregel⁴⁴⁾.



Wir versuchten endlich aus dem Butadien-sulfon-dibromid das Thiophen-sulfon zu erhalten, das schon mehrmals darzustellen versucht wurde⁴⁵⁾. Wir erhielten dabei aber sauerstoff-haltige Produkte. Letztere sind mittlerweile von Eigenberger genauer beschrieben worden.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Sulfone.

1. Poly-äthylen-sulfon.

In 50 ccm siedendes Schwefeldioxyd wurde nach Zusatz von 3—5 ccm peroxyd-haltigem Äther Äthylen eingeleitet, wobei das Poly-äthylen-sulfon in pulveriger Form ausfiel. Durch Extraktion mit Benzol oder konzen-

⁴⁰⁾ E. Sauter, Ztschr. Krystallogr. Mineral. (A) **83**, 340 [1932].

⁴¹⁾ E. Eigenberger, Journ. prakt. Chem. **131**, 289 [1931].

⁴²⁾ E. Fromm u. O. Achert, B. **36**, 545 [1903].

⁴³⁾ H. Staudinger, Helv. chim. Acta **3**, 833 [1921]. ⁴⁴⁾ vergl. Anm. 38.

⁴⁵⁾ W. Autenrieth u. A. Brünig, B. **36**, 183 [1903]; H. Hinsberg, B. **48**, 1611 [1915]; R. Steinkopf u. A. Stende, A. **430**, 96 [1921].

trierter Schwefelsäure ließen sich keine löslichen Anteile abtrennen. Beim Stehenlassen der verflüssigten Komponenten bei Zimmertemperatur ohne Katalysator war nach drei Monaten noch keine Reaktion eingetreten.

Das Poly-äthylen-sulfon ist in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich und ebenso im Gegensatz zu anderen polymeren Sulfonen in konzentrierten Säuren. Durch wäßriges Alkali wird es hydrolytisch aufgespalten, beim Erwärmen auf 300—310° zerfällt es in seine Komponenten.

2 g Sbst. entwickelten bei 1-stdg. Erhitzen 1.12 g SO₂ = 80 % d. Th.
0.4 g „ „ „ „ „ 71.4 ccm Äthylen = 73 % d. Th.

Die Analysen von Produkten, die nur mit Alkohol-Äther ausgewaschen waren, differieren sehr stark. Erst nach Auskochen mit konzentrierter Salpetersäure wurde eine Substanz erhalten, deren Zusammensetzung auf die berechnete Formel stimmte.

(C₂H₄O₂S)_x. Ber. C 26.08, H 4.34, S 34.79.

Gef. Rohprodukt: „ 23.54, 28.05, „ 4.18, 5.22. — Sbst. mit konz. Salpetersäure ausgekocht: C 26.14, 26.25; H 4.52, 4.70; S 34.53.

2. Poly-propylen-sulfon.

a) ohne Katalysator. Ein Gemisch von 13 ccm verflüssigtem Propylen und 10 ccm Schwefeldioxyd begann sich bei Zimmertemperatur nach 3 Tagen zu trüben und war nach 8 Tagen zu einer holundermarkartigen Masse erstarrt. Durch Extraktion mit Benzol konnte kein löslicher Anteil isoliert werden. Ausbeute: 13 g.

b) mit positiven Katalysatoren. In das siedende Gemisch von 13 ccm verflüssigtem Propylen und 10 ccm Schwefeldioxyd wurden etwa 3 ccm von peroxyd-haltigen Katalysatoren zugesetzt, wobei in einer spontan verlaufenden Polymerisation das Propylen-sulfon als pulveriges Produkt entstand. Beim Einleiten von Propylen in siedendes Schwefeldioxyd, dem peroxyd-haltiger Äther zugesetzt war, verlief die Reaktion gemäßigter.

Das Poly-propylen-sulfon löst sich in konzentrierter Schwefel- und heißer konzentrierter Salpetersäure zu einer hochviscosen Lösung auf, und läßt sich mit Wasser wieder unverändert ausfällen.

(C₃H₆O₂S)_x. Ber. C 33.96, H 5.66, S 30.19.

Gef. „ 34.09, 33.94, „ 5.90, 5.80, „ 30.28, 30.05. — Nach dem Umfällen aus konzentrierter Salpetersäure: C 34.17, 34.06, H 5.59, 5.62.

Durch wäßriges Alkali wird das Poly-propylen-sulfon hydrolytisch aufgespalten und zerfällt beim Erhitzen auf 300 bis 320° in seine Komponenten.

5 g Sbst. ergaben bei 1-stdg. Erhitzen 4.8 g Dibrom-propan = 50 % d. Th. und 2.72 g SO₂ = 90 % d. Th.

3. Butadien und Schwefeldioxyd.

a) ohne Katalysator. Flüssiges Schwefeldioxyd und Butadien wurden in verschiedenen Mengenverhältnissen zusammengegeben. Nach einigen Stunden setzte die Polymerisation ein und war nach etwa einem Tag beendet. Zur Abtrennung des Mono-butadien-sulfons wurde mit Benzol extrahiert.

7.5 ccm Butadien und 5 ccm SO₂ ergaben 10 g Polysulfon und 1 g Monosulfon
7.5 „ „ „ 9 „ „ „ 8 g „ „ 4 g „
7.5 „ „ „ 22.5 „ „ „ 6.5 g „ „ 5 g „

b) mit negativen Katalysatoren. Zu 15 ccm verflüssigtem Butadien und 10 ccm Schwefeldioxyd wurden wechselnde Mengen verschiedener Phenole gegeben. Wenn nur Mono-butadien-sulfon entstand, blieb das Reaktionsgemisch vollkommen klar; gleichzeitig trat eine Volumkontraktion ein, die nach beendeter Reaktion etwa 30% betrug. Nach 6—8 Tagen krystallisierte dann das Monosulfon aus. In den Fällen, in denen sich Polysulfon neben Monosulfon bildete, trat schon nach einigen Stunden eine Trübung durch Ausscheidung von unlöslichem Polysulfon ein.

c) mit positiven Katalysatoren. Zu einem Gemisch von 10 ccm siedendem Schwefeldioxyd und 15 ccm verflüssigtem Butadien wurden 2—3 ccm peroxyd-haltiger Äther zugesetzt, wobei die Polymerisation explosionsartig einsetzte. Ausbeute 12—15 g = 50—60% d. Th. Bei Zusatz von anderen peroxyd-haltigen Katalysatoren war der Reaktionsverlauf weniger stürmisch, und die Ausbeute viel schlechter.

Polybutadiensulfon. Das mit positiven Katalysatoren dargestellte Poly-butadien-sulfon ist eine leicht pulverisierbare Substanz, während das ohne Katalysatoren entstandene ein hartes, sehr zähes Produkt ist⁴⁶⁾. Die nach beiden Methoden hergestellten Hetero-polymerisate haben die gleiche Zusammensetzung und sind in konzentrierter Schwefel- und konzentrierter heißer Salpetersäure unverändert löslich.

$(C_4H_6O_2S)_x$. Ber. C 40.76, H 5.08, S 27.18.

Gef.: Ohne Katalysator dargestelltes Sulfon: C 40.39, 40.73, H 5.24, 5.13, S 27.26, 27.13. — Mit Katalysatoren dargestelltes Sulfon: C 40.61, 40.56, H 5.16, 5.06. — Aus Salpetersäure umgefälltes Sulfon: C 40.87, H 5.21. — Aus Schwefelsäure umgefälltes Sulfon: C 40.63, H 5.14.

Durch verdünntes Alkali wird das Polysulfon zersetzt, bei 200 bis 220° zerfällt es in seine Komponenten.

5 g Subst. ergaben bei etwa 1-stdg. Erhitzen 12.5 g Tetrabrom-butan = 79% d. Th. und 2.34 g SO_2 = 86% d. Th.

Mono-butadien-sulfon. Das monomere Butadien-sulfon, das bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Butadien entstand, ist identisch mit dem, welches bei Zugabe von negativen Katalysatoren gebildet wird; Schmelz- und Mischschmelzpunkt 65.5°. Das Sulfon ist in Wasser und fast sämtlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Von heißer konzentrierter Salpetersäure wird es nicht angegriffen und ist nach dem Umkrystallisieren aus konzentrierter Salpetersäure unverändert. Kaliumpermanganat und Brom werden nur in wäßriger Lösung entfärbt. Beim Erhitzen auf 120—130° zerfällt das Mono-butadien-sulfon quantitativ in seine Komponenten.

$C_4H_6O_2S$. Ber. C 40.76, H 5.08, S 27.12, Mol.-Gew. 118.
Gef. „ 41.03, 40.95, „ 5.08, 5.12, „ 27.06, 27.61, „ 124.

4. Isopren und Schwefeldioxyd.

a) ohne Katalysator. Beim Zusammengeben von 15 ccm Isopren und 7.2 ccm Schwefeldioxyd begann nach 1—2 Stdn. die Polymerisation und war nach einem halben Tag beendet. Das Isopren-monosulfon wurde mit Benzol extrahiert. Ausbeute 17 g Polysulfon und 2.7 g Monosulfon.

⁴⁶⁾ Es muß noch untersucht werden, ob die ohne Katalysatoren dargestellten Produkte höhermolekular sind als die mit Katalysatoren dargestellten.

b) mit negativen Katalysatoren. 15 ccm Isopren und 10 ccm Schwefeldioxyd wurden je mit 0.5 und 1 Gew.-% Hydrochinon, Brenzcatechin und Pyrogallol versetzt. Nach etwa einem halben Tag war das Reaktionsgemisch erstarrt. Es bildeten sich in allen Fällen neben Monosulfon geringe Mengen Polysulfon.

% Katalysator	Pyrogallol	Brenzcatechin	Hydrochinon
0.5	16 g Monos.	9 g Monos.	10 g Monos.
	3 g Polys.	10 g Polys.	9.3 g Polys.
1	18.5 g Monos.	17 g Monos.	14 g Monos.
	1 g Polys.	2 g Polys.	4 g Polys.

c) mit positiven Katalysatoren. 10 ccm Schwefeldioxyd und 15 ccm Isopren wurden nach Anwärmen bis zum Siedepunkt des Schwefeldioxyds mit 3 ccm peroxyd-haltigem Äther versetzt. Das Reaktionsgemisch begann sich sofort zu polymerisieren. Ausbeute 12 g. Monosulfon bildete sich nicht.

Das Poly-isopren-sulfon verhält sich gleich wie das Polybutadien-sulfon.

$(C_5H_8O_2S)_x$	Ber. C 45.45,	H 6.06,	S 24.43.
	Gef. „ 45.33, 45.27,	„ 6.37, 6.03,	„ 24.17.

4 g Poly-isopren-sulfon ergaben bei etwa 1-stdg. Erhitzen 1.2 g Isopren = 58 % d. Th. und 1.73 g SO_2 = 90 % d. Th.

Das Mono-isopren-sulfon ist eine farblose kristallisierte Substanz. Schmp. 64°. Es ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich, wenn auch etwas schwerer als das Butadien-sulfon. Bei 110—120° zerfällt es ebenfalls quantitativ in die Ausgangsprodukte.

$C_5H_8O_2S$	Ber. C 45.45,	H 6.06,	S 24.43.
	Gef. „ 45.27, 45.70,	„ 5.92, 6.07,	„ 24.51, 24.60.

5. Dimethyl-butadien-sulfon.

a) ohne Katalysator. 25 ccm Dimethyl-butadien und 10 ccm Schwefeldioxyd wurden in einem Einschlußrohr zusammen gegeben. Das Reaktionsgemisch begann sich sofort unter Dunkelfärbung und starker Wärmeentwicklung zu polymerisieren. Ausbeute 8.8 g Polysulfon und 21 g Monosulfon.

b) mit negativen Katalysatoren. Zu 25 ccm Dimethyl-butadien und 10 ccm Schwefeldioxyd wurden je ein Gew.-Prozent Pyrogallol, Brenzcatechin und Hydrochinon gegeben. Dabei bildete sich nach 12-stdg. Stehen bei Zusatz von Pyrogallol: 27 g Mono-, kein Polysulfon, von Brenzcatechin: 28.5 g Mono-, kein Polysulfon, von Hydrochinon: 23 g Mono- und 3.2 g Polysulfon.

c) mit positiven Katalysatoren. Aus 10 ccm Schwefeldioxyd und 25 ccm Dimethyl-butadien werden bei Zusatz von peroxyd-haltigem Äther in heftiger Reaktion 21 g Poly-dimethyl-butadien-sulfon erhalten. Die Eigenschaften des Poly-dimethyl-butadien-sulfons sind gleich denen der anderen Polysulfone.

$(C_6H_{10}O_2S)_x$	Ber. C 49.32,	H 6.85,	S 21.92.
	Gef. „ 48.97, 49.13,	„ 7.20, 7.17,	„ 22.12.

Das Mono-dimethyl-butadien-sulfon ist eine farblose krystallisierte Substanz. Schmp. 135°. Die Löslichkeit ist im allgemeinen geringer als die von Mono-butadien-sulfon und Mono-isopren-sulfon. Beim Erhitzen auf 120—130° zerfällt es ebenfalls quantitativ.

$C_8H_{10}O_2S$. Ber. C 49.32, H 6.85, S 21.92.
Gef. „ 49.32, 49.48, „ 6.7, 6.62, „ 22.0.

Oxydation von Mono-butadien-sulfon zu Dimethyl-sulfon.

11.8 g Butadien-sulfon wurden unter Turbinieren bei 0° mit 800 ccm 5-proz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt. Nach Abfiltrieren des abgeschiedenen Braunsteins wurde die Lösung zur Trockene eingedampft und der Rückstand auf 280 bis 300° erhitzt, wobei das Dimethylsulfon überdestillierte. Schmelz- und Mischschmelzpunkt 109°. Ausbeute 0.5 g.

Dibromid des Mono-butadien-sulfons.

Zu einer eisgekühlten Lösung von 24 g Butadien-sulfon in Wasser wurden 35 g Brom in 100 ccm Eisessig unter Turbinieren langsam zugetropft. Es fielen sofort weiße Flitterchen von Dibrom-butadien-sulfon aus, die leicht löslich sind in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. Schmp. 141°, Sdp.₁₅ 204° (unt. Zers.). Ausbeute 55 g.

$C_4H_6O_2Br_2S$. Ber. C 17.27, H 2.18, Br 57.51, S 11.53.
Gef. „ 17.0, 17.4, „ 2.04, 2.08, „ 57.75, 57.58, „ 11.57, 11.61.

Abspaltung von Bromwasserstoff aus Dibrom-butadien-sulfon.

5 g Dibrom-butadien-sulfon wurden mit 8 g frischgefälltem Silbercarbonat in 50 ccm trockenem Aceton unter Rückfluß $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt. Nach Abfiltrieren des Silberbromides und Verdampfen des Acetons blieben farblose Krystalle eines sauerstoffhaltigen Sulfons zurück⁴⁷⁾.

$C_4H_6O_3S$. Ber. C 35.79, H 4.51, S 23.91, Mol.-Gew. 134.
Gef. „ 35.78, 35.75, „ 4.63, 4.97, „ 23.62, 23.75, „ 141, 130.

Aufspaltung der Polysulfone durch verdünnte Barytlauge.

a) Poly-äthylen-sulfon. 1 g Poly-äthylen-sulfon wurde mit 50 ccm Barytlauge bis zur vollständigen Lösung erhitzt. Die siedend heiße Lösung wurde zur Ausfällung des überschüssigen Bariumhydroxyds mit Kohlendioxyd gesättigt und nach dem Erkalten filtriert. Das Filtrat wurde auf 10 ccm eingedampft und in 50 ccm absol. Alkohol eingetropft, wobei das Bariumsalz einer Sulfinsäure als flockiger Niederschlag ausfiel. Ausbeute 1.5 g. Das alkoholische Filtrat wurde zur Trockene gedampft. Als Rückstand verblieb Oxy-diäthylen-sulfon⁴⁸⁾. Schmp. 130°. Ausbeute 0.14 g.

⁴⁷⁾ Durch Abspalten von Bromwasserstoff aus Di-brom-isopren-sulfon mit Natriumalkoholat erhielt E. Eigenberger den Mono-methyl-äther des Isopren-sulfons; vergl. Journ. prakt. Chem. **127**, 325 [1930]. In obigem Produkt liegt jedenfalls die nicht verätherte Substanz gleichen Aufbaues vor.

⁴⁸⁾ E. Baumann u. G. Walther, B. **26**, 1132 [1893], Schmp. 130°.

b) Poly-propylen-sulfon. 4 g Poly-propylen-sulfon wurden mit 150 ccm Barytlaug bis zur klaren Lösung erhitzt. Hierauf wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei sich beim Abkühlen weiße Krystallnadelchen abschieden, die sich aus Wasser umkrystallisieren ließen. Die Substanz ist unlöslich in kaltem Wasser und organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser und heißem Dioxan, dagegen leicht löslich in konzentrierter Salpetersäure, aus der sie beim Verdünnen wieder ausfällt mit dem unveränderten Schmelz- und Mischschmelzpunkt von 315°. Ausbeute 2 g.

$C_3H_6O_2S$. Ber. C 33.96, H 5.66.
Gef. „ 34.12, 34.20, „ 5.88, 5.86.

Das Produkt hat die Zusammensetzung des Propylen-sulfons und ist wahrscheinlich dimolekular. Wegen seiner geringen Löslichkeit konnte sein Molekulargewicht nach der kryoskopischen Methode nicht bestimmt werden. Daß es niedermolekular und wahrscheinlich dimolekular ist, folgt aus der geringen spez. Viscosität seiner Lösung in konzentrierter Schwefelsäure. η_{sp} einer 5.3-proz. Lösung = 0.03; danach ist η_{sp} einer 1.4-proz. Lösung = 0.008. Die spez. Viscosität einer 1.4-proz. Lösung des dimeren Sulfons sollte schätzungsweise betragen: $\eta_{sp}(1.4\%)$ für vier Kettenglieder = $0.0013 \times 4 = 0.0052$, dazu Inkrement für einen 6-Ring 0.004, also $\eta_{sp}(1.4\%) = 0.009$. Auf die Übereinstimmung des gefundenen und berechneten Wertes möchten wir keinen allzu großen Wert legen, da die Viscosität eines Kettengliedes in konzentrierter Schwefelsäure, wie gesagt, nicht bekannt ist, und da weiter bei sehr niedermolekularen Verbindungen das Viskositätsgesetz nicht gilt.

Den Direktionen der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft in Leverkusen und Ludwigshafen a. Rh., die uns die Ausgangsmaterialien für diese Arbeit zur Verfügung gestellt haben, sprechen wir den besten Dank aus.

97. H. Staudinger und A. Steinhöfer: Über hochpolymere Verbindungen, 105. Mitteil.¹⁾: Viskositätsmessungen an Carotinoiden.

(Eingegangen am 5. Februar 1935.)

Bei fadenförmigen organischen Molekülen gilt in verdünnter Lösung die Beziehung:

$$\eta_{sp}(1.4\%) = n \cdot \gamma$$

dabei ist n die Zahl der Kettenglieder, γ ist der Viscositätsbetrag für ein Kettenatom, der in Benzol 1.3×10^{-3} , in Tetrachlor-kohlenstoff²⁾ 1.5×10^{-3} beträgt.

Diese Beziehung gilt für gesättigte und ungesättigte Verbindungen, sofern im Molekül isolierte Doppelbindungen vorhanden sind. Sind konjugierte Doppelbindungen im Faden-Molekül enthalten, so ist die spezifische Viscosität höher als berechnet und zwar ist in 1.4-proz. Lösung für jede konjugiert stehende Doppelbindung in Benzol-Lösung 2.5×10^{-3} und in Tetrachlor-kohlenstoff-Lösung 4.0×10^{-3} als Inkrement zuzuaddieren³⁾. Weiterhin erhöhen Benzol- und Cyclohexan-Ringe die Viscosität einer 1.4-proz. Lösung in Benzol sowohl wie in Tetrachlor-kohlenstoff³⁾ um 4.0×10^{-3} .

¹⁾ 104. Mitteil. vorstehend.

²⁾ H. Staudinger, Ztschr. Elektrochem. **40**, 434 [1934].

³⁾ Siehe H. Staudinger u. A. Steinhöfer, A. im Druck.