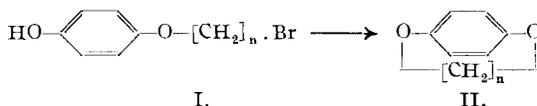


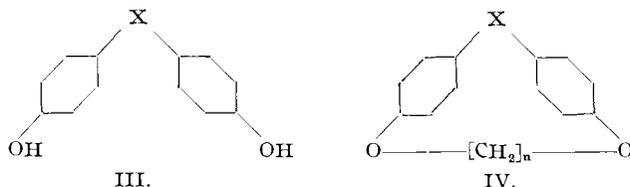
150. Arthur Lüttringhaus: Valenzwinkelstudien, II. Mittel.: Über den Winkel am phenylsubstituierten Schwefelatom.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikal. Chemie u. Elektrochemie Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 21. März 1939.)

In einer Reihe früherer Arbeiten¹⁾ wurde eine einfache Methode zur Verknüpfung von aromatischen mit aliphatischen Ringsystemen über Ätherbrücken beschrieben. Sie geht aus von aromatischen Dioxyverbindungen und aliphatischen α,ω -Dihalogeniden; diese werden unter solchen Bedingungen miteinander veräthert, daß ein freies phenolisches Hydroxyl einerseits und ein endständiges Halogenatom andererseits im Molekül erhalten bleiben. Diese ω -halogenierten Halbäther (z. B. I) lassen sich unter intramolekularer Wiederholung der Verätherungsreaktion im hochverdünnten System gemäß dem Ziegler'schen Prinzip zum Ringschluß (zu II) bringen.



Diese Cyclisationsmethode erlaubt durch Auswahl passender Dioxyaryle die Angliederung des Brückenringes in jeder gewünschten Stellung einerseits und gestattet andererseits prinzipiell, da α,ω -Dihalogenparaffine bis zu etwa 18 Gliedern durchweg zugänglich sind, eine einfache und beliebige Variationsmöglichkeit der Ringgliederzahl innerhalb der benötigten Grenzen. Im Vergleich zu der Angliederung rein carbocyclischer Systeme sind also die synthetischen Verhältnisse hier besonders günstig gelagert; die Anwesenheit der beiden Äthersauerstoff-Atome wird infolge der sterischen Ähnlichkeit dafür gerne in Kauf genommen. Mittels dieser Ringschlußmethode ließen sich, wie früher mitgeteilt, beim Benzol und Naphthalin 1.3-, 1.4- bzw. 1.5- und 2.6-Stellung überbrücken, und durch systematische Verkleinerung der $[\text{CH}_2]_n$ -Gliederzahl bis zum Minimum konnte gezeigt werden, daß die synthetisch gefundene Grenze mit der theoretisch berechneten bzw. an Modellen ermittelten außerordentlich gut zusammenfällt, d. h. daß die Starrheit des Benzols, kondensierter (Naphthalin) wie auch einfach verknüpfter (Diphenyl)

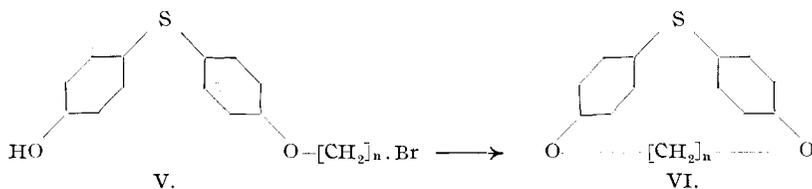


aromatischer Ringsysteme weitgehend aufrecht erhalten wird, und daß nachweisliche Deformationen Energieaufwände benötigen, welche die Aktivierungswärme der bei 130° ziemlich rasch erfolgenden Ringschlußreaktion übersteigen.

Diese offensichtliche Starrheit kam nun folgender systematischer Untersuchung zugute: Betrachtet wird ein Atom (bzw. eine zweiwertige

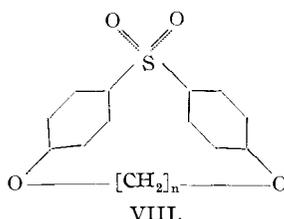
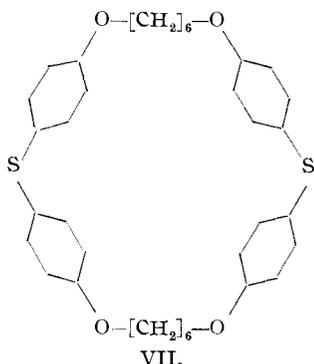
¹⁾ Lüttringhaus u. Ziegler, A. 528, 155 [1937]; Lüttringhaus, A. 528, 181, 211, 223 [1937].

Gruppe) X, dem zwei Phenylkerne mit *p*-ständigem Hydroxyl angeschlossen sind. Der Abstand der beiden Hydroxylgruppen in III könnte nun in durchsichtiger Weise dadurch „gemessen“ werden, daß die zu ihrer Verbindung (in IV) notwendige Mindestzahl *n* an Methylengruppen ermittelt wird. Dieser Abstand ist *ceteris paribus* eine Funktion 1) des Winkels an X, 2) des Abstandes von X zum anschließenden C-Atom der Benzolringe; da letzterer für die vorerst betrachteten Atome bekannt ist und wie die übrigen Bindungsradien eingesetzt werden kann, gibt die erforderliche Mindest-Gliederzahl *n* ein angenähertes Maß für den Bindungswinkel an X. Die Ergebnisse bei X = CH₂ bzw. O habe ich bereits früher mitgeteilt. In der vorliegenden Arbeit werden die Ringschlüsse am 4,4'-Dioxy-diphenylsulfid, also bei X = S, beschrieben. Die halbseitige Verätherung der Dioxyverbindung mit Hexa-, Okta- und Dekamethylenbromid wurde in der früher beschriebenen Weise ausgeführt, d. h. mit so großem Überschuß an Dibromid und Dioxyverbindung über die angewandte Menge Alkali, daß die Bildung der infolge des Vorhandenseins zweier reaktionsfähiger Gruppen in jeder der beiden Komponenten zahlreichen möglichen Äther von höherem Molekulargewicht weitgehend unterdrückt wurde. Die Herausarbeitung der Halbäther V gestaltete sich infolge ihrer Thermolabilität etwas umständlicher als bei den früher dargestellten strukturanalogen Derivaten des Diphenylmethans bzw. Diphenyläthers, die sich leicht durch Vakuumfraktionierung bzw. molekulare Destillation aus dem Reaktionsgemisch isolieren ließen. Im vorliegenden Falle entzog man deshalb der Petrolätherlösung des durch häufiges Ausziehen mit stark verdünntem Alkohol von der überschüssigen Dioxyverbindung befreiten Reaktionsproduktes den Halbäther mittels Claisenscher Alkalilauge. Durch Behandeln mit geeigneten Lösungsmitteln ließen sich aus dem phenolischen Anteil die gewünschten Halbäther von restlichen Spuren der Ausgangsmaterialien und höher molekularen, schwer löslichen Beimengungen befreien und in kristallisiertem Zustand fassen. Die überschüssigen Polymethylenbromide verbleiben im Neutralteil und lassen sich nahezu quantitativ zurückgewinnen.



Die weitere Cyclisation der Halbäther V zu den cyclischen Äthern VI bereitete keinerlei Schwierigkeit. Sie wurde, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, nach der früher beschriebenen Methode in Isoamylalkoholgemisch vom Sdp. 128—130° in Gegenwart von Kaliumcarbonat unter Einhaltung der gleichen Bedingungen in bezug auf Lösungsmittelmenge und Einlaufzeit ausgeführt. Nach Entfernung schwer löslicher höhermolekularer und phenolischer Anteile isolierte man die cyclischen Äther durch Hochvakuumdestillation. Der Dekamethylenäther (VI, *n* = 10) wurde in 51-proz., der Oktamethylenäther in 16-proz. Ausbeute erhalten. Den entsprechenden Hexamethylenäther fand man auch nicht in Spuren, dagegen gelang in diesem Falle leicht das Herausarbeiten des dimeren, durch Zusammentritt und nach-

folgenden Ringschluß von zwei Halbäthermolekülen V ($n = 6$) gebildeten Reaktionsproduktes VII, eines 34-gliedrigen Ringsystemes, das vier Benzolringe, in *p*-Stellung eingefügt, enthält. Die strukturanaloge, sauerstoffhaltige Verbindung habe ich schon früher dargestellt. Der hohe Siedepunkt und die geringe Löslichkeit im Vergleich zu den beiden monomeren Äthern mit Okta- bzw. Dekamethylenbrücke, vor allem die Molekulargewichtsbestimmung, beweisen die Richtigkeit der dimeren Formel.



Die beiden monomeren Äther fielen aus Alkohol, Methanol und besonders aus Petroläther in Krystallen beliebiger Größe und ausgezeichneter Tracht an. Hr. Dr. Kohlhaas vom hiesigen Institut nahm an dem Dekamethylenäther eine röntgenographische Strukturanalyse vor. Außer der Krystallisationsfreudigkeit dieses Stoffes bot schon die Anwesenheit des großen Schwefelatoms gegenüber dem entsprechenden Diphenylmethan- oder Diphenylätherderivat gewisse Vorteile. Diese Untersuchung, die den Gegenstand der folgenden Mitteilung darstellt, hat trotz des komplizierten Aufbaus des 21-gliedrigen Ringsystems eine Reihe wertvoller Ergebnisse für unsere Fragestellungen erbracht.

Die Konstitution der cyclischen Äther, die an sich schon durch die Synthese weitgehend gesichert ist, wurde weiter noch analytisch bewiesen. Die Molekülgröße, durch die Lage der Siedepunkte annähernd gekennzeichnet, wurde durch Molekulargewichtsbestimmungen festgelegt. Die Indifferenz gegen Methylmagnesiumjodid bewies die Abwesenheit freier phenolischer Hydroxyle. Durch Einwirkung von zwei Mol. Phthalmonopersäure²⁾ gingen die Thioäther in glatter Reaktion in die entsprechenden Sulfone VIII über. Kochen mit Brom- bzw. Jodwasserstoff-Eisessigmischung spaltete 1.10-Dibrom-decan bzw. 1.8-Dijod-octan heraus; deren Konstitution wurde durch Überführung in die entsprechenden Diphenoxyverbindungen festgelegt. Die Spaltung mit Brom- oder Jodwasserstoff blieb indessen sehr unvollständig; der Nachweis von 4.4'-Dioxy-diphenylsulfid in den phenolischen Teilen mißlang. Erfolgreich verlief dagegen die Spaltung der cyclischen Äther nach der ausgezeichneten $AlBr_3$ -Methode von Pfeiffer und Haack³⁾, mittels derer die Oxyverbindung in glatter Reaktion herausgespalten wurde.

In der folgenden Tafel sind die Ausbeutezahlen in % in Abhängigkeit von der Brückenlänge zusammen mit den früher unter gleichen Bedingungen

²⁾ Böhme, B. **70**, 379 [1937].

³⁾ A. **460**, 156 [1928].

bei den entsprechenden CH_2 -, bzw. *O*-haltigen Verbindungen erhaltenen Werten aufgeführt.

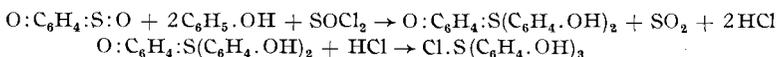
	Gliederzahl n			
X	6	7	8	10
O	0	—	0	36
CH_2	—	5	27	68
S	0	—	16	51

Es zeigt sich also schon grob qualitativ bei dem Vergleich der Ausbeutergebnisse, daß die CH_2 - und die S-haltige Verbindung sich sehr ähnlich verhalten. Die etwas geringeren Ausbeuten bei der letzteren erklären sich vornehmlich dadurch, daß der zu überbrückende $\text{O}-\text{O}$ -Abstand bei annähernd gleichem Valenzwinkel an CH_2 bzw. S dadurch etwas vergrößert ist, daß die Bindung $\text{S}-\text{C}_{\text{arom}}$ etwas länger ist als die Bindung $\text{C}_{\text{aliph}}-\text{C}_{\text{arom}}$).

Das Ringsystem mit O als Zentralatom verhält sich dagegen abweichend; es benötigt zum erfolgreichen intramolekularen Ringschluß eine um nahezu zwei CH_2 -Gruppen längere Brücke. Das bedeutet, daß die Winkel am Kohlenstoff und Schwefel untereinander nahezu gleich, der Winkel am Sauerstoff dagegen stark gespreizt ist. Durch Übertragung des in der nachfolgenden Arbeit von Kohlhaas röntgenographisch gefundenen Bindungswinkels am Schwefel auf die vergleichenden Ringschlußversuche lassen sich auch quantitative Angaben über die entsprechenden Winkel am Sauerstoff und Kohlenstoff machen. Darüber wird in der IV. Mitteilung dieser Reihe berichtet werden.

Anhang: Zum Mechanismus der Phenol-Thionylchlorid-Kondensation. (Mitbearb. von K. Hauschild.)

Bei der Suche nach einer geeigneten Darstellungsmethode für das in der vorliegenden Arbeit benötigte 4,4'-Dioxy-diphenylsulfid zeigte sich die von Tassinari⁵⁾ zuerst angegebene, später von Carré und Libermann⁶⁾ näher untersuchte Synthese aus Phenol und Thionylchlorid als die geeignetste. Wir fanden, daß sich durch Arbeiten in Chloroform-Lösung unter Anwendung eines beträchtlichen Phenolüberschusses eine Weiterkondensation der Reaktionsprodukte mit Thionylchlorid weitgehend unterdrücken und dadurch die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wesentlich erleichtern läßt. Als Hauptreaktionsprodukte entstehen 4,4'-Dioxy-diphenylsulfid, *p*-Chlorphenol und ein Tris-[oxyphenyl]-sulfoniumchlorid, das, wie wir fanden, sich leicht und in ausgezeichnet kristallisierter Form fassen läßt, wenn man den nach Abdestillieren von Phenol und Chlorphenol hinterbleibenden Rückstand in heißen Eisessig gießt. Es besteht kaum ein Zweifel, daß dieses schon von den französischen Forschern isolierte Sulfoniumchlorid die *p*-Trioxy-Verbindung darstellt. Das Vorhandensein der drei erwähnten Reaktionsprodukte führte diese Forscher zu der Annahme, daß gemäß dem Reaktions-



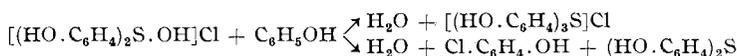
zunächst das Sulfoniumsalz entsteht, und daß dieses dann teilweise thermisch sich in Chlorphenol und das Dioxy-Sulfid spaltet.

⁴⁾ Vergl. dazu die folgende Mitteilung.

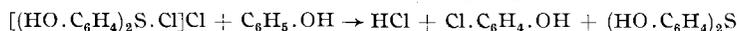
⁵⁾ Gazz. chim. Ital. **20**, 362 [1890].

⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **196**, 275; **197**, 921 [1933].

Wir wollen nicht diskutieren, ob die Reaktion über „chinoide“ Zwischenstufen — sofern man solche Systeme mit semipolaren Bindungen, die allenfalls als phenolbetainartige Thetine zu formulieren wären, überhaupt als chinoid bezeichnen kann — verläuft oder nicht. Zu der Annahme aber, daß die Dioxyverbindung ihre Entstehung dem thermischen Zerfall des Sulfoniumsalzes verdankt, besteht nach unseren Beobachtungen keine Berechtigung. Dieses Salz ist außerordentlich beständig; es bleibt bei langem Erhitzen auf 100° für sich, in phenolischer, in wäßriger sowie in salzsäurehaltiger Lösung vollkommen unverändert. Selbst bei 4-stdg. Erhitzen auf 200° in trockenem Zustande oder auf 160° in wäßriger Lösung bleibt der größte Teil unverändert. Erst wenn man das Salz im Sublimationsapparat auf Temperaturen über 200° erhitzt, erfolgt langsam ein undurchsichtiger Zerfall, bei dem reichliche Mengen Chlorwasserstoff, etwas Phenol und die Dioxyverbindung in wesentlich geringerer als der zu erwartenden Menge, begleitet von Reaktionsprodukten, auf deren Identifizierung wir keine Mühe verwandt haben, entstehen. Es erscheint sicher, daß die Kondensation von Phenol und Thionylchlorid über das Sulfoxyd führt; wenn man nämlich dieses in Chloroformlösung mit Phenol und Chlorwasserstoff behandelt, entstehen bei Zimmertemperatur die gleichen erwähnten Reaktionsprodukte, die aus Phenol und SOCl_2 direkt erhalten werden, und zwar in etwa gleichen Mengenverhältnissen. Von der Stufe des Sulfoxyds an laufen beide Reaktionen, Bildung des Sulfoniumsalzes einerseits und Bildung von Dioxydiphenylsulfid + Chlorphenol andererseits, nebeneinander her, sei es, daß das Hydrochlorid des Sulfoxyds sich mit Phenol nach zwei Wegen umsetzt:



sei es, daß das Hydrochlorid nur Sulfoniumsalz liefert, und daß die Bildung von Chlorphenol + Dioxydiphenylsulfid der Umsetzung des dem Sulfoxyd entsprechenden Dichlorids mit Phenol entspringt.



Hierfür spricht, daß mit HBr , der Sulfoxyde weitgehender in *S*-Dibromide verwandelt, überhaupt kein Sulfoniumsalz, dagegen viel *p*-Bromphenol, wenig Dioxydiphenylsulfid und größere Mengen Nebenprodukte (wahrscheinlich infolge intramolekularer Kernbromierung des *S*-Dibromids) entstehen.

Beschreibung der Versuche.

4.4'-Dioxy-diphenylsulfid.

a) Zur Lösung von 150 g Phenol in 80 ccm Chloroform läßt man unter Schütteln 50 g Thionylchlorid tropfen und hält durch Wasserkühlung auf Zimmertemperatur. Die Lösung wird zunächst dunkler und hellt sich später wieder auf. Am anderen Tag destilliert man Chloroform, überschüssiges Phenol und Chlorphenol im Vak. bei einer 125° nicht übersteigenden Badtemperatur ab. Die durch nochmalige Fraktionierung des Destillates erhaltene Chlorphenolfraction liefert mit Benzoylchlorid in Pyridin in sehr guter Ausbeute das Benzoat des *p*-Chlorphenols vom Schmp. 87°. Die zurückbleibende noch heiße Masse gießt man in 130 ccm heißen Eisessigs, worauf sich das Tris-[*p*-oxy-phenyl]-sulfoniumchlorid in großen Krystallen abscheidet. Nach Erkalten saugt man von diesem (28 g) ab, wäscht mit wenig Aceton nach, engt das Filtrat im Vak. stark ein und fügt 250 ccm Äther zu. Nach einigem Stehenlassen gießt man von ausgeschiedenem weiteren Salz und Harz ab, wäscht die Ätherlösung mit verd. Salzsäure sowie wiederholt mit Wasser und krystallisiert ihren Rückstand aus verd.

Essigsäure und zuletzt aus 80 ccm Chlorbenzol + 3 ccm Essigester um. Man erhält 21 g reines Dioxydiphenylsulfid vom Schmp. 150°.

Das Sulfoniumsalz läßt sich auch vor dem Abdestillieren des Phenols, allerdings in nicht so reiner Form, abscheiden, wenn man den Reaktionsansatz mit HCl-haltigem Äther versetzt und noch Petroläther hinzufügt. Das ausgefällte, mit Harz verklebte Salz kann durch Digerieren mit Aceton gereinigt werden. Aus der Ätherschicht läßt sich das Dioxydiphenylsulfid durch sinngemäßes analoges Aufarbeiten isolieren.

b) In die Suspension von 10 g reinem Bis-[*p*-oxy-phenyl]-sulfoxyd vom Schmp. 201°⁷⁾ und 20 g Phenol in 30 ccm Chloroform leitet man Chlorwasserstoff, worauf rasche Auflösung des Sulfoxyds erfolgt. Nach mehrstündigem Stehenlassen leitet man abermals HCl ein, gießt am anderen Tage in HCl-haltigen Äther, worauf nach Impfen 3.2 g des Sulfoniumchlorids auskrystallisieren. Die von diesem abgeessene Lösung wäscht man wiederholt mit Wasser (dieses hinterläßt nach Abdampfen im Vak. und Zugabe von etwas Salzsäure eine weitere Menge des Sulfoniumsalzes), destilliert nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. an einem Aufsatz zunächst das überschüssige Phenol und dann 1.6 g Chlorphenol ab; letzteres liefert mit Benzoylchlorid-Pyridin nach Umkrystallisieren aus Methanol 2.7 g reines *p*-Chlorphenolbenzoat, Schmp. 87.5°. Der 7.2 g wiegende Rückstand ergibt, einmal aus Chlorbenzol und einmal aus stark verd. Eisessig umkrystallisiert, 4.35 g 4.4'-Dioxy-diphenylsulfid.

Ein analog, nur unter Einleiten von HBr statt HCl ausgeführter Ansatz aus 2 g Sulfoxyd + 5 g Phenol in 6 ccm CHCl₃ blieb auf Zugabe von Äther ungetrührt; das Waschwasser war praktisch rückstandsfrei. Vakuumfraktionierung lieferte 1.4 g *p*-Brom-phenol, identifiziert durch sein Benzoat, Schmp. 103.5°. Aus dem Rückstand gewann man nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol und verd. Essigsäure 45 mg *p*-Dioxy-diphenylsulfid.

Das Sulfoniumchlorid ist offenbar identisch mit der von Carré und Libermann erhaltenen Verbindung. Es ist in Methanol gut, in Alkohol mäßig gut löslich und wird aus diesen Lösungsmitteln durch Einleiten von HCl oder durch Zusatz von Äther, Benzol oder Essigester gefällt. In Aceton und Eisessig löst es sich schwer, etwas leichter in Mischungen mit Wasser. In Wasser selbst ist die Löslichkeit in der Kälte gering; sie beträgt bei 16° 1.25 %. Durch Zusatz von Salzsäure wird sie sehr stark erniedrigt. Auf diese Weise läßt sich das Salz leicht reinigen. Wir fanden den Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen bei 273° unter Aufschäumen.

Zur Analyse bei 77° im Vak. getrocknet: 4.903 mg Sbst.: 11.21 mg CO₂, 1.8 mg H₂O. — 4.567 mg Sbst.: 2.998 mg BaSO₄. — 4.148 mg Sbst.: 1.73 mg AgCl.

C₁₈H₁₅O₃SCI (346.6). Ber. C 62.30, H 4.36, S 9.24, Cl 10.23.

Gef. „ 62.37, „ 4.20, „ 9.02, „ 10.32.

Das neutrale Sulfat entsteht durch Versetzen der heißen, etwas Essigsäure enthaltenden wäßrigen Lösung des Chlorids mit 5-proz. Schwefelsäure in feinen Nadelchen. Es ist noch schwerer löslich als das Chlorid und schmilzt, rasch erhitzt, bei 287° unter Zersetzung.

14.26 mg Sbst.: 31.30 mg CO₂, 5.61 mg H₂O. — 4.322 mg Sbst.: 4.298 mg BaSO₄.

C₃₆H₃₀O₁₀S₃ (718.4). Ber. C 60.2, H 4.22, S 13.4. Gef. C 59.86, H 4.41, S 13.66.

Versuche zur thermischen Spaltung des Sulfoniumchlorids.

a) 3 g Chlorid wurden in 10 g Phenol 10 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach Vertreiben des Phenols im Vak., Verreiben des krystallinen Rückstandes mit Aceton + Äther, fielen 2.93 g des Salzes unverändert an. Das abgesaugte Lösungsmittel war nach Waschen mit Wasser praktisch rückstandsfrei.

b) 3 g Chlorid, in 80 ccm Wasser 12 Stdn. auf 100° erhitzt, wurden nach Einengen und Zugabe von etwas Salzsäure unverändert und quantitativ zurückgewonnen.

c) Das gleiche Ergebnis wurde beim Erhitzen in verd. wäßriger Salzsäure erhalten.

d) 3 g Chlorid erhitzte man mit 15 ccm Wasser im Einschmelzrohr 4 Stdn. auf 160°, löste nach Abgießen des farblosen Wassers das hellbraune, mit Krystallen durch-

⁷⁾ Dargestellt nach Smiles u. Bain (Journ. chem. Soc. London **91**, 1118 [1907]); diese Autoren geben den Schmp. 195° an.

setzte Harz in wenig Methanol, fügte HCl-haltigen Äther zu, wusch diesen wiederholt mit Wasser und sublimierte den Rückstand der getrockneten Ätherlösung im Hochvakuum bei 140°. Das Sublimat wurde aus ätherhaltigem Benzol und nach Abpressen auf Tonscherben aus verd. Eisessig umkristallisiert. Es blieben 0.12 g Blättchen vom Schmp. 148—149°, die mit 4.4'-Dioxy-diphenylsulfid keine Depression gaben. Die wäßrigen Schichten lieferten nach Einengen und im Vak. und Zugabe von Salzsäure 2.1 g des Sulfoniumchlorids unverändert zurück.

e) 2 g Sulfoniumchlorid erhitzte man im elektrischen Ofen in einem waagrecht liegenden Rohr mit anschließendem, in flüssiger Luft gekühlten Ausfriergefäß bei 0.008 mm auf 260° (bis 200° erfolgte noch keine merkliche Veränderung des Salzes). Im Verlauf von 3 Stdn. sammelte sich im nicht erhitzten Teil des Rohres 0.9 g eines farblosen, teilweise kristallinen Destillates. Die Kühlfalle enthielt reichliche Mengen Chlorwasserstoff sowie 0.14 g Phenol, das als Benzoat vom Schmp. 69° (Mischschmelzpunkt!) identifiziert wurde. Das aus dem Rohr gelöste Destillat lieferte, wie unter d) behandelt, 0.28 g Dioxy-diphenylsulfid vom Schmp. 148°.

Als geeignetste Methode, das bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenol reichlich anfallende Sulfoniumchlorid zur Gewinnung der Dioxyverbindung auszunutzen, erwies sich das direkte Erhitzen in einem waagrecht liegenden Sublimationsapparat. Das Sublimat wurde, wie beschrieben, gereinigt.

Halbäther.

p-Oxy-*p'*-[10-brom-1-decyloxy]-diphenylsulfid: Zur siedenden Lösung von 45 g (0.21 Mol) 4.4'-Dioxy-diphenylsulfid und 270 g Dekamethylenbromid in 150 ccm Alkohol ließ man unter Turbinieren im Laufe von 20 Min. 42 ccm 3.28-*n*. methylalkohol. Kalilauge zutropfen; nach weiterem 2-stdg. Kochen war die Lösung neutral. Nach Erkalten saugte man vom Kaliumbromid ab, wusch dieses mit etwas Alkohol nach, versetzte das Filtrat mit 300 ccm warmem Wasser und trennte die wäßrige Schicht, die die Hauptmenge der überschüss. Dioxyverbindung enthielt, ab. Die untere Schicht wusch man bei 35° noch mehrfach mit 25-proz. Alkohol und zuletzt mit Wasser, nahm sie in 350 ccm Leichtbenzin auf und zog 5-mal mit je 50 ccm Claisenscher Kalilauge aus, wobei die alkalischen Auszüge jeweils rasch mit etwas Petroläther nachgewaschen und sogleich in verd. Salzsäure abgelassen wurden. Der Rückstand der Leichtbenzinschicht lieferte bei der Destillation unter 0.1 mm das überschüss. Dibromdecan zurück; im Rückstand blieben in geringer Menge höher molekulare Nebenprodukte der Verätherungsreaktion. Den Rückstand des mit Natriumacetatlösung gewaschenen und über Natriumsulfat getrockneten Äther-Auszuges der angesäuerten Claisen-Laugenextrakte behandelte man zur Entfernung restlicher Spuren von Dioxydiphenylsulfid einerseits mehrfach mit 40-proz. Methanol, zur restlosen Entfernung von Dekamethylenbromid andererseits wiederholt mit leicht siedendem Petroläther. Den ungelöst gebliebenen Teil schüttelte man mit Benzol-Petroläther (1:1), goß von ungelöst gebliebenen Anteilen, die verworfen wurden, ab, dampfte den Auszug ein und wiederholte die gleiche Operation mehrfach. Das vom Lösungsmittel befreite Reaktionsprodukt erstarrte und lieferte aus Benzol-Petroläther und verd. Methanol nach einigem Stehenlassen farblose Blättchen vom Schmp. 59—61° in einer Ausbeute von 26 g (43% d. Th., bezogen auf die angewandte Menge Kalilauge). Der in den Versuch hineingesteckte Überschuß an Dibrom- bzw. Dioxyverbindung wurde nahezu quantitativ zurückgewonnen.

5.370 mg Sbst.: 2.585 mg AgBr. — 3.357 mg Sbst.: 1.895 mg BaSO₄.

C₂₂H₂₉O₂SBr (437.2). Ber. Br 18.27, S 7.34. Gef. Br 18.67, S 7.75.

p-Oxy-*p'*-[8-brom-1-octyloxy]-diphenylsulfid: Darstellung analog dem Decyläther aus 171 g (0.63 Mol) 1.8-Dibrom-octan, 41 g Dioxydiphenylsulfid und 38 ccm 2.7-*n*.methanol. Kalilauge. Man goß in viel Wasser und versetzte die untere Schicht mit dem doppelten Volumen Benzol-Petroläther, worauf sich die Hauptmenge der überschüss. Dioxyverbindung nach einigem Stehenlassen ausschied. Das Filtrat wusch man noch mehrfach mit 20-proz. Alkohol und Wasser, entzog ihm dann den Halbäther mittels Claisen-Lauge und vollzog die weitere Aufarbeitung und Reinigung wie beim Bromdecyläther beschrieben. Zuletzt wurden aus ätherhaltigem Benzin Blättchen vom Schmp. 48—50.5° erhalten. In kleinen Portionen läßt sich dieser Halbäther auch durch molekulare Destillation bei 150—160° im Hochvakuum isolieren, jedoch findet unter diesen Bedingungen schon teilweise Zersetzung statt. Die Ausbeute betrug knapp 40%.

4.54 mg Sbst.: 2.125 mg AgBr. — 4.34 mg Sbst.: 2.489 mg BaSO₄.

C₂₀H₂₅O₂SBr (409.2). Ber. Br 19.54, S 7.84. Gef. Br 19.92, S 7.88.

p-Oxy-*p'*-[6-brom-1-hexyloxy]-diphenylsulfid: Darstellung in der beschriebenen Weise aus 276 g (1.13 Mol) Hexamethylenbromid, 46 g Dioxydiphenylsulfid (0.21 Mol) in 150 ccm Alkohol und 38 ccm 2.7-*n*.methylalkohol. Kalilauge (0.1 Mol). In diesem Falle trennte man das überschüss. Dibromid vor der Behandlung mit Claisen-Lauge durch Destillation bei 0.1 mm ab. Die weitere Aufarbeitung erfolgte genau wie beim Bromdecyläther. Schließlich erhielt man den Halbäther aus essigesterhaltigem Petroläther in Nadelbüscheln vom Schmp. 50—53°. Auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet, da nach den Analysendaten der Reinheitsgrad für die Weiterverarbeitung ausreichend schien.

4.945 mg Sbst.: 2.365 mg AgBr. — 4.712 mg Sbst.: 2.946 mg BaSO₄.

C₁₈H₂₁O₂SBr (381.1). Ber. Br 20.97, S 8.41. Gef. Br 20.35, S 8.59.

Cyclische Äther.

4.4'-Dioxy-diphenylsulfid-dekamethylenäther: Die früher angegebene Apparatur zur Darstellung cyclischer Dioxyaryläther wurde durch eine wesentlich einfachere Anordnung, die Korkstopfen vermeidet, ersetzt. Die Cyclisation geschah in einem normalen Kolben mit aufgesetztem Schliffkühler, durch den axial der Rührer geführt wurde. Am oberen Ende des Kühlers wurde aus einem Tropftrichter, der mit einem langschenkigen, genau einstellbaren Hahn versehen war, die sorgfältig filtrierte amyalkoholische Lösung des Halbäthers eingeführt. An der Innenwand des Kühlers verteilt sich die eintropfende Lösung beim Herunterfließen zu einem gleichmäßigen Film, der im unteren Teil des Kühlers automatisch durch das kräftig kochende und rückfließende Lösungsmittel ausgiebig weiterverdünnt wird, bevor er in den Reaktionskolben gelangt. Die Zuflußgeschwindigkeit bzw. Tropfenzahl wird zu Versuchsbeginn durch Eichung festgelegt. Daß diese Anordnung für die Ringschlüsse nach dem Zieglerischen Verdünnungsprinzip die früher beschriebene gleichwertig ersetzt, stellte ich anhand der Darstellung des Hydrochinon- sowie des Dioxydiphenylmethan-dekamethylenäthers fest, die unter den früher angegebenen Bedingungen zu genau der gleichen Ausbeute führte. Die gleiche Anordnung benutzte H. Gralheer⁸⁾ mit gutem Erfolge zur Darstellung einer Reihe substituierter cyclischer Äther des Hydrochinons und 1.5-Dioxy-naphthalins.

⁸⁾ Dissertat. Berlin 1938.

23 g des oben beschriebenen Bromdecyläthers, gelöst in 500 ccm Amylalkohol, flossen im Laufe von 34 Std. in die Suspension von 20 g fein gepulvertem Kaliumcarbonat in 1.2 l siedenden Amylalkohol. Nach Beendigung des gleichmäßigen Zuflusses erhitze man noch 2 Std. weiter, filtrierte nach dem Erkalten von anorganischen Bestandteilen und einer sehr geringen Menge von schwer löslichen Nebenprodukten ab, destillierte den Amylalkohol im Vak. an einem Aufsatz ab, kochte den Rückstand mit 180 ccm Benzol-Benzin 1:1 aus, filtrierte den Auszug nach Erkalten, wusch ihn häufig mit Claisenscher Kalilauge, wäßriger Natronlauge verschiedener Konzentrationen und Wasser, trocknete ihn über Chlorcalcium und destillierte den Rückstand im Vak., wobei der cyclische Äther in einer Rohausbeute von 9.5 g (51% d. Th.), Sdp., 192—195° gewonnen wurde. Das krystallisierende Destillat löste man in warmem Petroläther, filtrierte von einer unwägbaren flockigen Beimengung ab; nach Einengen und Abkühlen kam der Äther in prächtig ausgebildeten centimeterlangen, dicken, meist 6-eckigen, schrägkantigen Tafeln vom Schmp. 66.5° heraus. Aus Alkohol krystallisierte er in harten Bröckchen oder Prismen. Er ist in Äther, Chloroform und Essigester leicht, in Petroläther ziemlich, in Methanol wenig löslich.

Gegenüber Methylmagnesiumjodid in absol. Amyläther nach Zerewitinoff ist die Substanz indifferent.

14.432 mg Sbst.: 39.2 mg CO₂, 10.65 mg H₂O. — 4.28 mg Sbst.: 2.77 mg BaSO₄. — 10.7 mg Sbst. in 105.6 mg Campher: $\Delta = 11.0^\circ$.

C₂₂H₂₈O₂S. Ber. C 74.09, H 7.92, S 8.99, Mol.-Gew. 356.3.

Gef. „ 74.06, „ 8.25, „ 8.88, „ 369.

Spaltung: a) 0.5 g des Äthers wurden in 5 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst und nach Zugabe von 8 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure 8 Std. gekocht. Nach Zugabe von Wasser schüttelte man mit Petroläther aus, dampfte diesen nach Waschen mit Alkali und Wasser ab und destillierte den Rückstand im Vak. Bis zu einer Badtemperatur von 190° gingen unter 0.4 mm nur 2 Tropfen über. Sie lieferten mit 1 g Phenol + 3 ccm 3.3-n. methylalkohol. Kalilauge 6 Std. gekocht, nach Eingießen in Wasser und Umkrystallisieren aus ätherhaltigem Alkohol Blättchen vom Schmp. 86°, die mit dem aus Dekamethylenbromid bereiteten 1.10-Diphenoxy-decan vom Schmp. 86° keine Depression zeigten. Aus den alkalischen Waschwässern ließ sich Dioxydiphenylsulfid nicht isolieren.

b) 350 mg des cyclischen Äthers kochte man mit der Lösung von 550 mg AlBr₃ in 10 ccm absol. Benzol 4 Std., wobei sich an der Gefäßwand ein krystallinischer Niederschlag bildete. Nach Zugabe von etwas Petroläther zersetzte man mittels Natronlauge, wusch die alkalische Schicht noch mit Petroläther nach und sublimierte den durch Ansäuern und Ausäthern isolierten phenolischen Teil im Vak. bei 120° Badtemperatur und 0.02 mm. Man erhielt 105 mg (49% d. Th.) an krystallinem Sublimat, das, aus Chlorbenzol umkrystallisiert, bei 148—149° schmolz und mit 4.4'-Dioxy-diphenylsulfid keine Schmelzpunktniedrigung zeigte.

4.4'-Dioxy-diphenylsulfon-dekamethylenäther: Zur Lösung von 250 mg des cyclischen Sulfids in 2 ccm Äther gab man bei 0° 5.5 ccm ätherischer Phthalmonopersäurelösung mit einem Gehalt von 23 mg akt. Sauerstoff; die Oxydation erfolgte sehr rasch, erkenntlich an der nahezu sofort erfolgenden Abscheidung von Phthalsäure. Man bewahrte über Nacht bei 8° auf, kochte

kurz auf und schüttelte nach Zugabe von Äther die Säure mit Sodalösung heraus. Der Rückstand der Ätherlösung lieferte 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert, das Sulfon in kleinen, harten Rhomben vom Schmp. 144.5°, die in Äther mäßig, in Alkohol und Petroläther wenig löslich waren.

18.27 mg Sbst.: 45.4 mg CO₂, 11.53 mg H₂O. — 4.365 mg Sbst.: 2.535 mg BaSO₄.
C₂₂H₂₈O₄S (388.3). Ber. C 67.99, H 7.27, S 8.24. Gef. C 67.77, H 7.06, S 7.98.

4.4'-Dioxy-diphenylsulfid-oktamethylenäther: Zur Cyclisation kamen 19.4 g des Halbäthers, gelöst in 300 ccm Amylalkohol, die Einlaufzeit betrug 36 Stdn.; im übrigen wurden die gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung des Dekamethylenäthers eingehalten. Beim Abfiltrieren der Reaktionsmischung trennte man nach Auswaschen anorganischer Bestandteile 3 g unlösliches, höher molekulares Material ab. Die weitere Aufarbeitung vollzog sich wie beschrieben. Beim Auswaschen der Benzol-Benzin-Lösung mit Kalilauge schied sich in der Zwischenschicht ein farbloses klebriges Material ab, von dem durch Zentrifugieren getrennt wurde. Der Neutralteil lieferte bei der Destillation 2.45 g (15.8% d. Th.) einer Fraktion vom Sdp._{0.08} 160—175°, die beim Anreiben mit Alkohol durchkrystallisierte. Aus Alkohol-Methanol wiederholt umkrystallisiert, schöne farblose Tafeln vom Schmp. 53°, in Äther, Chloroform, Aceton und Essigester leicht, in Petroläther und Alkohol ziemlich gut, in Methanol wenig löslich. Die Zerewitinoff-Probe in Amyläther verlief negativ.

14.257, 19.358 mg Sbst.: 38.2, 51.7 mg CO₂, 9.6, 12.8 mg H₂O. — 5.61 mg Sbst.: 4.11 mg BaSO₄. — 7.9 mg Sbst. in 98.1 mg Campher: Δ = 10.5°.

C₂₀H₂₄O₂S. Ber. C 73.11, H 7.37, S 9.77, Mol.-Gew. 328.2.
Gef. „ 73.07, 72.83, „ 7.53, 7.05, „ 10.06, „ 307.

Spaltung: Nach 8-stdg. Kochen des Äthers mit Jodwasserstoff-Eisessig wurde aus dem Neutralteil Oktamethylenjodid in schlechter Ausbeute gewonnen, das jedoch durch Überführung mittels Phenolkaliums in 1.8-Diphenoxy-octan vom Schmp. 84° (Mischprobe!) einwandfrei identifiziert wurde.

Die Spaltung mit Aluminiumbromid in der beschriebenen Weise führte zu 4.4'-Dioxy-diphenylsulfid.

4.4'-Dioxy-diphenylsulfon-oktamethylenäther: Aus dem Sulfid mit 2 Äquiv. Phthalmonopersäure, wie schon beschrieben. Aus Alkohol rhombische Täfelchen vom Schmp. 174.5°, in Äther und Alkohol wenig, in Chloroform leicht löslich.

18.63 mg Sbst.: 45.36 mg CO₂, 11.37 mg H₂O. — 5.554 mg Sbst.: 3.51 mg BaSO₄.
C₂₀H₂₄O₄S (360.3). Ber. C 66.63, H 6.72, S 8.89. Gef. C 66.42, H 6.83, S 8.68.

Dimerer 4.4'-Dioxy-diphenylsulfid-hexamethylenäther: Unten bei der Darstellung des Oktamethylenäthers beschriebenen Bedingungen kamen 18 g des Halbäthers zur Anwendung, die Einlaufzeit betrug 43 Stdn.; die Reaktionslösung hinterließ nach Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser 8 g höher molekularer Reaktionsprodukte. Den nach Verdampfen des Amylalkohols verbliebenen Rückstand kochte man mit 100 ccm Benzol aus, fügte dem Auszug 100 ccm Petroläther vom Sdp. 50—60° zu, filtrierte und wusch das Filtrat mit Kalilauge verschiedener Konzentration, wobei in der Zwischenschicht ausgeschiedenes Material auf der Zentrifuge abgetrennt wurde. Die erschöpfend gewaschene Lösung schied nach dem Einengen Krystalle (1.1 g) ab, die nach Waschen mit Aceton, Vakuumsublimation und Umkrystallisieren

aus Chloroform-Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 147° bildeten. Der Rückstand des Filtrats lieferte erst oberhalb 220° Badtemperatur bei 0.02 mm ein Sublimat, das aus der gleichen Substanz bestand. Aus Chloroform flache Nadeln vom Schmp. 148°, in Alkohol, Äther und Aceton wenig, in Chloroform leichter löslich.

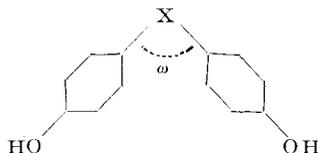
12.695 mg Sbst.: 33.4 mg CO₂, 7.5 mg H₂O. — 5.237 mg Sbst.: 4.17 mg BaSO₄. — 6.5 mg Sbst. in 78.4 mg Campher: Δ = 5.3°.

C₃₆H₄₀O₄S₂. Ber. C 71.95, H 6.72, S 10.68, Mol.-Gew. 600.4.
Gef. „ 71.76, „ 6.61, „ 10.94, „ „ 626.

151. Rudolf Kohlhaas und Arthur Lüttringhaus: Valenzwinkelstudien, III. Mittel.: Röntgenographische Ermittlung des Bindungswinkels am Schwefelatom in einem Diphenylsulfid-Derivat.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikal. Chemie u. Elektrochemie Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 21. März 1939.)

Die Frage nach der Raumbeanspruchung von Ionen, Atomen und Molekülen ist für viele Probleme physikalischer und chemischer Art, z. B. Phasenbeziehungen, Mischbarkeit, Adsorption, Substitution, Reaktionsweise usw. von Bedeutung. Durch Anwendung moderner Methoden zur Strukturbestimmung sind wir über den molekularen Raumbedarf, die Verteilung sowie die Art der Verknüpfung der Ionen und Atome in mancher Beziehung schon weitgehend, wenn auch nicht abschließend unterrichtet. Außer Kernabstand und Wirkungsradius interessiert den Chemiker auch die Richtung der Bindungen, der Valenzwinkel. Die experimentelle Bestimmung dieser Größen kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen, z. B. aus Röntgen- und Elektronen-Interferenzen, aus der Rotationsfeinstruktur im Ultrarot- und Raman-Spektrum. Der Bindungswinkel läßt sich ferner ermitteln aus dem elektrischen Moment, der Kerr-Konstante und der Depolarisation des Streulichtes. Neben diesen physikalischen Verfahren ist erstmalig von A. Lüttringhaus¹⁾ eine rein chemische Valenzwinkelbestimmung auf ringsynthetischem Wege herangezogen worden, und zwar bei Molekülen folgenden Bauprinzips:



wobei als X beliebige zweiwertige Atome oder Pseudoatome fungieren können. Gelingt die Überbrückung des Abstandes zwischen den *p*-ständigen OH-Gruppen mit einer [CH₂]_n-Kette, so ist die kleinste Zahl *n*, mit der ein Ringschluß unter möglichst günstig gewählten Bedingungen gerade noch möglich ist, jeweils ein angenähertes Maß für den betreffenden Valenzwinkel. Beim Dioxy-diphenylmethan beträgt *n* = 7¹⁾, beim Dioxydiphenylsulfid *n* = 8 (vielleicht ist dabei nach den Ausbeutekurven auch der intramolekulare Ringschluß mit *n* = 7 noch erfolgversprechend; siehe vorstehende Arbeit), während beim Dioxydiphenyläther *n* nachgewiesenermaßen größer als 8 sein muß¹⁾.

¹⁾ A. 528, 211, 223 [1937]; B. 72, 887 [1939].