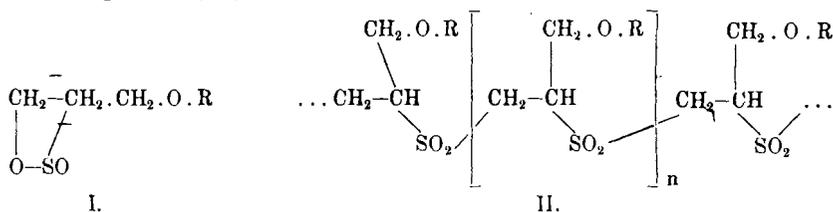


100. G. Ibing und W. Schacht: Über die Bildung von Reaktionsprodukten der Olefine mit Schwefeldioxyd.

(Eingegangen am 8. Mai 1944.)

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe reagieren mit Schwefeldioxyd bei Gegenwart peroxydhaltiger Katalysatoren unter Bildung meist hochmolekularer Polysulfone. Die erste Beobachtung einer solchen Sulfonbildung ist die von Solonina¹⁾, daß aus Allyläthern und Schwefeldioxyd amorphe Produkte entstehen, denen er die Konstitutionsformel I zuschrieb, die aber nach Staudinger und Ritzenthaler²⁾ ebenso wie alle später beschriebenen Additionsprodukte von Schwefeldioxyd an ungesättigte Verbindungen als polymere Sulfone II zu formulieren sind.



Systematische Untersuchungen über die Bildung von polymeren Sulfonen aus niederen und höheren Olefinen, über ihre Konstitutionsaufklärung und einige Begrenzungen der Reaktion wurden von Marvel und Mitarbeitern³⁾ durchgeführt, während Staudinger und Mitarbeiter²⁾ 4) neben Beiträgen zur Bildung und Konstitutionsaufklärung polymerer Sulfone, vor allem solche zur Darstellung monomerer Sulfone bei Gegenwart von Antikatalysatoren geleistet haben.

Es ist den Arbeiten von Marvel und Mitarbeitern gemeinsam, daß sie als Katalysator für die Bildung der Polysulfone gealterten Paraldehyd und 3-proz. Wasserstoffperoxyd mit dem ausdrücklichen Hinweis, daß dieses nicht durch andere Peroxyde zu ersetzen ist, empfehlen. Staudinger bezeichnet als wirksamsten Katalysator für die Polysulfonbildung peroxydhaltigen Äther. Äthylen soll überhaupt nur damit zur Reaktion gebracht werden können.

Wir stellten nun im Rahmen anderer Arbeiten fest, daß peroxydhaltiges Äthylbenzol eine katalytische Wirkung besitzt, die derjenigen der bisher beschriebenen Katalysatoren weit überlegen ist. Dieses peroxydhaltige Äthylbenzol ermöglicht nicht nur die bekannte Bildung der Sulfone aus den konzentrierten Olefinen, sondern auch aus technischen Gasen oder flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen, die Olefine nur in geringem Prozentsatz enthalten. Wir konnten so Polyäthylensulfon, das nach Staudinger nur in Gegenwart von peroxydhaltigem Äther entsteht, sowohl aus reinem Äthylen als auch aus dem aus Kokereigas gewonnenen Rohäthylen (etwa 50% C₂H₄) in glatter Reaktion darstellen. Die Bildung

1) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 30, 826 [1898] (C. 1899 I, 249).

2) B. 68, 455 [1935].

3) Journ. Amer. chem. Soc. 56, 1815 [1934]; 57, 1691, 2311 [1935]; 59, 707, 1014 [1937]; 60, 1450, 2624 [1938].

4) Dtsch. Reichs-Pat. 506839 (C. 1930 II, 2829).

von Polypropylensulfon verläuft in Gegenwart von aktivem Äthylbenzol selbst bei einer Temperatur von -70° noch äußerst stürmisch quantitativ und kann auch durch Zusatz von 1% Hydrochinon, das nach Staudinger eine starke antikatalytische Wirkung hat, nicht verhindert werden. Einen außerordentlich geringen Propylengehalt einer Propan-Fraktion konnten wir durch die Bildung des Polypropylensulfons nachweisen.

Aus den im Bereich des Benzins siedenden Kohlenwasserstoffen der Fischer-Tropsch-Synthese (Kogasin I, J. Z. nach Hanus 66.5) konnten wir ebenfalls Polysulfone gewinnen. Auch hieraus geht die überlegene Wirkung des peroxydhaltigen Äthylbenzols hervor, denn peroxydhaltiger Äther gibt diese Reaktion überhaupt nicht, und bei Verwendung von Paraldehyd und H_2O_2 entstehen die Sulfone des Kogasins nur in sehr geringer Ausbeute. Die katalytische Wirkung des peroxydhaltigen Äthylbenzols beobachteten wir zuerst zufällig an einem Präparat, das mehrere Jahre gelagert hatte. Ein gleich wirksames Präparat erhielten wir dann durch Oxydation von siedendem Äthylbenzol mit feuchter Luft. Da auch dem ebenso behandelten Toluol eine ähnliche, wenn auch geringere Wirkung zukommt, ist anzunehmen, daß man allgemein durch Oxydation von Aromaten mit aliphatischen Seitenketten hochwirksame Katalysatoren für die Polysulfonbildung gewinnen kann.

Die aus Äthylen, Propylen und Butylen gebildeten Polysulfone sind weiße, amorphe Stoffe von äußerst geringer Löslichkeit. Sie entsprechen in ihren Eigenschaften völlig den von Staudinger und von Marvel beschriebenen Präparaten. Die aus den Olefinen des Kogasins entstandenen Sulfone zeichnen sich durch eine gute Löslichkeit in Aceton und aromatischen Kohlenwasserstoffen aus. Die Lösung in Aceton hinterläßt beim Eindunsten ein sehr sprödes, schellackähnliches Produkt. Aus der Elementaranalyse errechnet sich die Summenformel $(C_{5.5}H_{11}SO_2)_n$. Die in Reaktion getretenen Olefine des Kogasins haben also die mittlere Molekülgröße $C_{5.5}H_{11}$. Durch Umlösen aus Butylalkohol, wobei aber die höchstmolekularen Sulfone ungelöst bleiben, erhält man ein rein weißes, amorphes Produkt vom Mol.-Gew. 8000—9000. Da die Sulfone der Kogasin-Olefine ein Gemisch verschiedener Sulfone sind, zeigen sie kein endgültiges Schmelzverhalten. Beim Erhitzen auf die Zersetzungstemperatur bilden sie, wie viele andere Polysulfone, die Olefine zurück.

Beschreibung der Versuche.

Herstellung des aktiven peroxydhaltigen Äthylbenzols: Durch siedendes Äthylbenzol wird 3 Stdn. ein schwacher Strom feuchter Luft geleitet; längeres Erhitzen steigert die Aktivität nicht mehr. Bei Verwendung von getrockneter Luft erhält man ein völlig unwirksames, bei Verwendung von Sauerstoff ein nur schwach wirksames Präparat. Auch Einwirkung von Ozon bei Zimmertemperatur führt zu einem weit weniger wirksamen Präparat.

Polyäthylensulfon: Durch ein Gemisch von 20 ccm flüssigem SO_2 und 10 ccm peroxydhaltigem Äthylbenzol wird bei -30° bis -20° ein langsamer Strom von reinem oder auch technischem Äthylen aus Kokereigas (mit einem Gehalt von etwa 50% C_2H_4) geleitet. Nach kurzer Zeit scheidet sich das in glatter Reaktion gebildete Polyäthylensulfon ab.

Polypropylensulfon: 1) Aus einem Gemisch von 10 ccm Propylen und 10 ccm flüssigem SO_2 entsteht bei -70° auf Zusatz von 5 ccm aktivem Äthylbenzol in spontaner, quantitativ verlaufender Reaktion weißes Polypropylensulfon.

2) Durch ein Gemisch von 20 ccm flüssigem SO_2 und 10 ccm aktivem Äthylbenzol wird bei -30° bis -20° ein langsamer Propylenstrom geleitet, wobei in glatter Reaktion Polypropylensulfon entsteht. Die so gewonnenen Produkte sind rein weiß und sehr rein.

$(\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{SO}_2)_n$. Ber. C 33.96, H 5.66, S 30.19. Gef. C 33.28, H 5.40, S 29.8.

Polybutylensulfon: Polybutylensulfon stellen wir wie Polypropylensulfon aus Butylen und SO_2 bei Gegenwart von Äthylbenzol dar. Es ist zum Unterschied von Polyäthylensulfon und Polypropylensulfon in Dioxan mäßig, in Pyridin, Anilin und vor allem Nitrobenzol leichter löslich. Versetzt man eine Lösung von Polybutylensulfon in flüssigem SO_2 mit Methylalkohol bis zur beginnenden Trübung, so scheidet es sich beim Verdunsten des SO_2 kristallin ab.

$(\text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{SO}_2)_n$. Ber. C 39.95, H 6.62, S 26.70. Gef. C 39.25, H 6.71, S 26.4.

Sulfone aus den Olefinen des Kogasins I: Man läßt je 10 ccm Kogasin I (d_4^{20} 0.674, J. Z. 66.5), peroxydhaltiges Äthylbenzol und SO_2 bei -30° bis -20° 2—3 Stdn. stehen. Bei tieferen Temperaturen bildet sich zwar ein etwas reineres Produkt, doch tritt dann Entmischung ein, und die Reaktion muß durch häufiges Umschütteln gefördert werden. Nach beendeter Reaktion werden SO_2 und Lösungsmittel verdampft, der Rückstand wird im Vak. bei $30-40^\circ$ getrocknet.

Ausb. aus 10 ccm Kogasin I 1.3—1.4 g. Das Produkt ist in Wasser und Methylalkohol unlöslich, in Äthylalkohol schwer, in Propyl und Butylalkohol leichter, in Aromaten und Aceton sehr leicht löslich.

Die Lösung des Sulfons in Aceton bildet beim Eindunsten glänzende, schellackähnliche Schuppen.

Gef. C 46.76, 46.95. H 7.81, 8.01.

Aus Butylalkohol umgelöstes Sulfon ist ein weißes amorphes Pulver.

0.9050 g Sbst. in 13.5 g C_6H_6 : $\Delta = 0.040$. Gef. Mol.-Gew. 8540.

101. Harry Schmidt: Zur Raumisomerie in der Pinanreihe, V. Mittell.*): Konfiguration der stereoisomeren Pinocampeole.

[Aus d. Laborat. der Schimmel & Co. A. G., Miltitz b. Leipzig.]

(Eingegangen am 8. April 1944.)

Die Zahl der stereoisomeren Pinocampeole entspricht mit 8 optisch aktiven und 4 racemischen Verbindungen der Zahl der stereoisomeren Menthole, da die Isomerie der Pinocampeole infolge der Starrheit des

*) IV. Mittell.: B. 77, 167 [1944].