

122. Hellmut Bredereck, Erich Bäder und Günther Höschele: Die Konstitution der Sulfinsäure-Formaldehyd-Additionsverbindungen und ihrer Umsetzungsprodukte mit Aminen (III. Mitteil. über Polymerisationen und Polymerisationskatalysatoren*)

[Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 25. März 1954)

Mit Hilfe von UV-Absorptionsspektren und von chemischen Umsetzungen wird bewiesen, daß in den Sulfinsäure-Formaldehyd-Additionsverbindungen α -Oxysulfone und in ihren Umsetzungsprodukten mit Aminen α -Aminosulfone vorliegen.

E. v. Meyer¹⁾ hatte durch Umsetzung von *p*-Toluolsulfinsäure mit Formaldehyd eine Verbindung erhalten, die er als „*p*-Tolylsulfoncarbinol“ bezeichnete. Die weitere Umsetzung des Sulfoncarbinols mit Ammoniak führte zu einer von v. Meyer als „Di-*p*-tolylsulfonmethylamin“ bezeichneten Verbindung. Da für die Sulfonstruktur keine Beweise vorlagen, findet sich in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie²⁾ hinter dieser Bezeichnung ein Fragezeichen.

v. Meyer¹⁾ konnte das „Carbinol“ weder durch Einwirkung von HCl noch PCl_5 in das Chlorid, dessen Sulfonstruktur bekannt war, überführen. Der Versuch eines Hofmannschen Abbaus arylsulfonierter Säureamide der Formel $\text{Ar} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ führte nur bis zur Stufe der Halogenamide, deren Behandlung mit Lauge unter Spaltung halogenierte Sulfone ergab³⁾.

Wir waren von Anfang an der Ansicht, daß es sich bei den „Carbinolen“ und den daraus erhältlichen Aminen, entsprechend der Konstitution der Aldehyd-Bisulfid-Additionsverbindungen als α -oxysulfonsaure Salze, um Sulfone handeln müsse. Gegen die Annahme einer noch denkbaren esterartigen Struktur $\text{R} \cdot \text{SO} \cdot \text{OCH}_2\text{OH}$ sprach allein schon ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften von Sulfonen bzw. Sulfinsäureestern mit den „Carbinolen“:

Die „Carbinole“ stellen ebenso wie Sulfone gut kristallisierende Verbindungen dar, deren beider Schmelzpunkte innerhalb desselben Bereichs liegen. Im Gegensatz dazu sind vergleichbare Sulfinsäureester (z. B. *p*-Toluolsulfinsäure-methylester) ölige Substanzen.

Den endgültigen Beweis für die Sulfonstruktur der Carbinole und Amine erbrachten wir sowohl durch einen Vergleich der UV-Spektren als auch durch mehrere chemische Umsetzungen.

UV-Spektren (bearbeitet von Dipl.-Chem. G. Brod)

In der Abbildung sind die UV-Spektren von *p*-Tolyl-methyl-sulfon, *p*-Toluol-sulfinsäure-methylester und *p*-Tolyl-sulfon-carbinol wiedergegeben.

*) II. Mitteil.: H. Bredereck, E. Bäder u. A. Wohnhas, Makromolekulare Chem. **12**, 100 [1954]. ¹⁾ J. prakt. Chem. **63**, 167 [1901].

²⁾ 4. Auflage, Hauptwerk Bd. XI, S. 11.

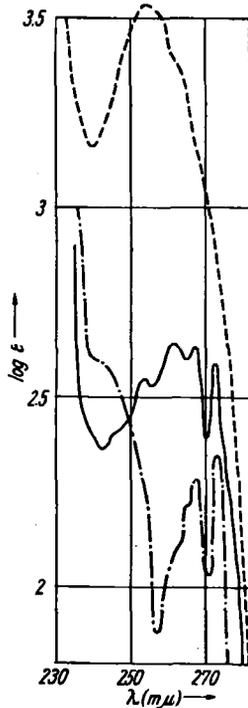
³⁾ J. Tröger u. W. Hille, J. prakt. Chem. **71**, 202 [1905].

In dem Sulfonpektrum kommen die 4 Feinstruktur-Maxima des Toluols scharf heraus. Die Wellenlängen sind lediglich um geringe Beträge in das Längerwellige verschoben. Auch die Intensität ist von derselben Größenordnung wie beim Toluol ($\log \epsilon = 2.5$). Man kann daraus schließen, daß die Sulfon-Gruppierung keine Konjugation zum aromatischen Kern besitzt⁴). Dagegen ist in dem Spektrum des Sulfinsäureesters die Feinstruktur völlig verschwunden, es besteht nur noch ein Maximum bei 254 $m\mu$. Die Intensität ist gegenüber Toluol um eine Zehner-Potenz gestiegen ($\log \epsilon = 3.5$). Man muß demgemäß einen Konjugationseffekt zwischen Kern und Seitenkette annehmen. Im „Carbinol“-Spektrum kommen die Feinstruktur-Maxima des Toluols zum Ausdruck; ihre Intensität stimmt ungefähr mit der des Toluols überein. Wie beim Sulfon sind die Wellenlängen etwas gegen das Längerwellige verschoben. Auf Grund der Übereinstimmung der Spektren von Sulfon und „Carbinol“ kann an der Sulfonstruktur des „Carbinols“ kein Zweifel bestehen.

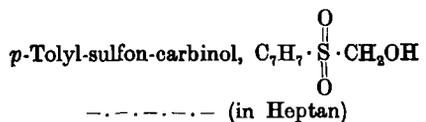
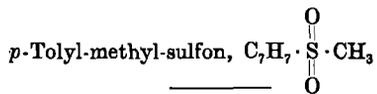
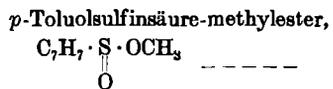
Chemische Umsetzungen
(mitbearbeitet von Dipl.-Chem.
H. Mosthaf)

Im Anschluß an die Versuche von v. Meyer¹) versuchten wir zunächst vergeblich, „*p*-Tolylsulfoncarbinol“ mit Thionylchlorid in das bekannte *p*-Tolyl-chlormethyl-sulfon überzuführen. Ebenso mißlang die Verseifung des Chlormethyl-sulfons zum „Carbinol“ sowie die Umsetzung des Jodmethyl-sulfons mit Kaliumacetat zum entsprechenden Acetat. Diese ungewöhnliche Reaktionsträgheit des Halogens in α -Stellung zur Sulfonyl-Gruppe wurde schon von zahlreichen Autoren untersucht und von F. G. Bordwell G. D. Cooper²) auf eine sterische Blockierung durch die Sulfonyl-Gruppe zurückgeführt.

Wir versuchten weiterhin, jedoch ebenfalls mit negativem Ergebnis, *p*-toluolsulfinsäure Salze (Natrium bzw. Silbersalz) mit Chlormethyläther und Chlormethylacetat um-



UV-Spektren



⁴) T. W. Campbell, S. Linden, S. Godshalk u. W. G. Young, J. Amer. chem. Soc. **69**, 880 [1947]; A. L. Wilds, L. W. Beck, W. J. Close, C. Djerassi, J. A. Johnson jr., Th. L. Johnson u. C. H. Shunk, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1985 [1947].
⁵) J. Amer. chem. Soc. **73**, 5184 [1951].

zusetzen. Nach Abschluß unserer Untersuchungen⁶⁾ erhielten wir Kenntnis von einer Veröffentlichung durch L. Field und P. H. Settlage⁷⁾, die *p*-toluolsulfinsaures Natrium mit Chlormethylbenzoat umgesetzt hatten. Durch langes Kochen in Aceton erhielten sie, bedingt durch den Kristallwasser-Gehalt des Sulfins, in der Hauptsache Benzoesäure, daneben jedoch (18%) *p*-Tolyl-benzoxymethyl-sulfon, das mit der durch Benzoylierung von „*p*-Tolylsulfoncarbinol“ erhältlichen Verbindung identisch war. Der Mißerfolg unserer Versuche muß durch die noch stärkere Verseifung des Chlormethylacetats erklärt werden.

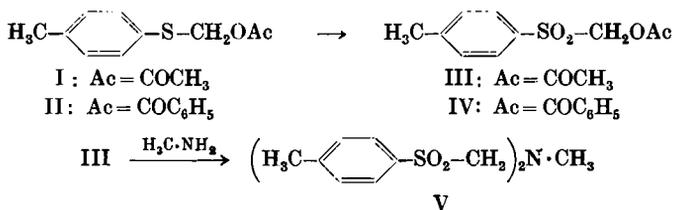
Dem Strukturbeweis der amerikanischen Autoren liegt die Annahme zugrunde, daß bei der Umsetzung von Natriumsulfinat mit Chlormethylbenzoat in gleicher Weise wie bei Umsetzung mit Alkylhalogeniden ein Sulfon entsteht. Diese Verallgemeinerung erscheint uns berechtigt. Immerhin sei darauf hingewiesen, daß die Umsetzung von Alkalisulfinsäuren mit Chlorkohlensäureestern zu Sulfinsäureestern führt⁸⁾.

Jeder Zweifel an einer echten Sulfonstruktur kann jedoch ausgeschlossen werden, wenn es gelingt, geeignete Thioäther durch Oxydation in die Sulfone überzuführen.

Als Thioäther wählten wir *p*-Tolyl-acetoxymethyl-sulfid (I) und *p*-Tolyl-benzoxymethyl-sulfid (II).

Die Darstellung von I erfolgte nach der von R. Pummerer⁹⁾ zur Herstellung von Phenyl-acetoxymethyl-sulfid gegebenen Vorschrift durch Umsetzung von *p*-Tolyl-thioglykolsäure und Eisessig mit Bleidioxyd. Zur Gewinnung von II wurde *p*-Tolyl-brommethyl-sulfid mit Natriumbenzoat umgesetzt.

Das Sulfid I ergab sowohl mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig als auch mit Phthalmonopersäure in Äther das gleiche Tolylsulfoncarbinol-acetat III, das bereits v. Meyer¹⁾ durch Acetylierung des „Tolylsulfoncarbinols“ erhalten hatte. Entsprechend führte die Oxydation des Sulfids II mit Phthalmonopersäure zum Tolylsulfoncarbinol-benzoat (IV), das Field und Settlage⁷⁾ aus dem Carbinol mit Benzoylchlorid gewonnen hatten.



Zahlreiche Versuche, durch Verseifung des Acetats zum Carbinol zu kommen, schlugen fehl. Stets trat dabei gleichzeitig eine Spaltung des Carbinols ein. Bei der Umsetzung mit Methylamin wurde jedoch das *N*-Methyl-bis-[*p*-tolyl-sulfon-methyl]-amin (V) erhalten. Das gleiche Amin wird auch durch Umsetzung des Carbinols mit Methylamin gewonnen¹⁰⁾.

Schließlich sei noch ein weiterer Strukturbeweis mit Hilfe eines Curtius-schen Abbaus mitgeteilt:

⁶⁾ Unsere Untersuchungen liegen z. Tl. mehrere Jahre zurück (begonnen 1949). Die Veröffentlichung wurde mit Rücksicht auf laufende Patentanmeldungen zurückgestellt.

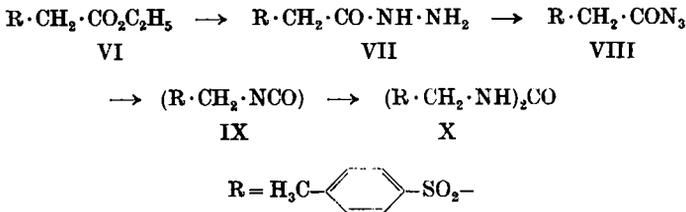
⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **73**, 5870 [1951].

⁸⁾ R. Otto u. A. Rössing, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 2493 [1885].

⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 1412 [1910].

¹⁰⁾ H. Bredereck u. E. Bäder, Chem. Ber. **87**, 129 [1954] (I. Mittel.).

p-Tolyl-sulfon-essigsäure-äthylester (VI) wurde in das Hydrazid VII und dieses mit Salpetriger Säure in das Azid VIII übergeführt. Aus dem Azid erhielten wir über das Isocyanat (IX) in bekannter Weise das Harnstoffderivat (X), das sich mit dem durch Umsetzung von *p*-Tolyl-sulfoncarbinol und Harnstoff erhaltenen Produkt (X)¹⁰ als identisch erwies.



Beschreibung der Versuche

p-Tolyl-acetoxymethyl-sulfid (I): 40 g *p*-Tolyl-thioglykolsäure werden in 245 ccm Eisessig gelöst und in der Hitze allmählich mit 80 g Bleidioxyd versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Eingießen in Wasser, Ausäthern, Abdampfen des Lösungsmittels und zweimaligem Destillieren i. Vak.; Ausb. 13 g (30% d.Th.); Sdp.₁₂ 150°.

C₁₀H₁₂O₂S (196.2) Ber. C 61.16 H 6.17 Gef. C 60.75 H 6.47

p-Tolyl-brommethyl-sulfid: Entsprechend der Darstellung von *p*-Chlorphenylchloromethyl-sulfid¹¹ werden in der Lösung von 31 g Thiokresol (0.25 Mol) in 75 ccm Methylchlorid 7.5 g Paraformaldehyd (0.25 Mol) aufgeschlämmt. Unter Rühren wird bei -15° Bromwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, anschließend Calciumchlorid zugegeben und im Kühlschrank aufbewahrt. Nach 24 Stdn. wird die Lösung abgegossen und nochmals frisches Calciumchlorid zugegeben. Nach weiterem 24stdg. Stehenlassen wird das Methylchlorid abdestilliert und das Sulfid i. Vak. destilliert. Sdp.₁₄ 137-140°; Ausb. 29.3 g (55% d.Th.).

C₈H₉BrS (217.0) Ber. Br 36.80 Gef. Br 36.91

Die Oxydation mit Phthalmonopersäure ergab *p*-Tolyl-brommethyl-sulfon vom Schmp. 89-90° (Lit.¹²) 90-91°).

p-Tolyl-benzoxymethyl-sulfid (II): 29 g *p*-Tolyl-brommethyl-sulfid (0.135 Mol) und 24 g wasserfreies Natriumbenzoat (0.166 Mol) werden in 80 ccm Xylol im Ölbad bei 140° 6 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nach Erkalten wird mit Benzol verdünnt, vom Rückstand abfiltriert und mit Benzol nachgewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird i. Vak. destilliert. Sdp._{0.006} 134°; Ausb. 25 g (70% d.Th.). Die bei der Destillation übergehende ölige Flüssigkeit kristallisiert beim Reiben mit dem Glasstab; Schmp. 41°.

C₁₅H₁₄O₂S (258.3) Ber. C 69.75 H 5.46 S 12.41 Gef. C 69.38 H 5.51 S 12.62

p-Tolyl-acetoxymethyl-sulfon (III): a) Mit Phthalmonopersäure: 2 g *p*-Tolyl-acetoxymethyl-sulfid (0.01 Mol) in 50 ccm Äther werden mit 50 ccm einer äther. Lösung von 4.7 g Phthalmonopersäure (0.025 Mol) versetzt und 3 Tage bei Zimmer-temperatur aufbewahrt. Nach Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand mit Chloroform ausgezogen, die Chloroformlösung filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird aus Äther oder Methanol umkristallisiert. Weiße Nadeln. Schmp. 77° (Lit.¹) 78°; Misch-Schmp. 77°.

¹¹) H. Böhme, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 379 [1937].

¹²) W. M. Ziegler u. R. Connor, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1052 [1940].

b) Mit Perhydrol/Eisessig: 2 g *p*-Tolyl-acetoxymethyl-sulfid (0.01 Mol) in 21 ccm Eisessig werden mit 2.5 g Perhydrol versetzt und 3 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Sodann wird in Eiswasser eingerührt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, getrocknet und aus Äther oder Methanol umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. 77°.

p-Tolyl-benzoxymethyl-sulfon (IV): 2.6 g *p*-Tolyl-benzoxymethyl-sulfid (0.01 Mol) in 50 ccm Äther werden mit 4.7 g Phthalmonopersäure (0.025 Mol) in 50 ccm Äther versetzt und nach 3 tägigem Aufbewahren wie oben aufgearbeitet. Kristalle aus Benzol/Petroläther (1:3) vom Schmp. 102–103° (Lit.⁷) 102–103°; Misch-Schmp. 102 bis 103°.

N-Methyl-bis-*[p*-tolyl-sulfon-methyl]-amin (V): 1.5 g *p*-Tolyl-acetoxymethyl-sulfon werden unter schwachem Erwärmen in 5 ccm Methanol gelöst und mit 4 ccm Methylamin-Lösung (35-proz.) versetzt. Nach kurzem Stehenlassen wird mit 10-proz. Essigsäure und anschließend mit wenig Ameisensäure (konz.) angesäuert. Nach mehrstündigem Aufbewahren in der Kälte wird der Niederschlag abgesaugt, ausgewaschen und aus wenig Dioxan umkristallisiert; Schmp. 166–168° unt. Zers. (Lit.¹⁰) 168–170°, Misch-Schmp. 167–170° (Zers.). Statt in Methanol kann die Umsetzung auch in Methacrylsäure-methylester durchgeführt werden.

Curtiuscher Abbau von *p*-Tolyl-sulfon-essigsäure-äthylester (VI): a) *p*-Tolyl-sulfon-essigsäure-hydrazid (VII): 9.8 g VI und 3.3 g Hydrazinhydrat werden in alkohol. Lösung 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach Einengen erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem Kristallbrei, der abgepreßt und mit wenig kaltem Äther gewaschen wird. Ausb. 6.8 g (73% d.Th.). Umkrist. aus Alkohol; Schmp. 84°.

$C_9H_{12}O_3N_2S$ (228.2) Ber. N 12.17 S 13.92 Gef. N 12.31 S 13.42

b) *p*-Tolyl-sulfon-essigsäure-azid (VIII): 6 g VII werden in 25 ccm 1*n*HCl gelöst und unter Eiskühlung mit einer stark gekühlten Lösung von 2 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser tropfenweise versetzt. Das sich ausscheidende Produkt wird ausgeäthert, die äther. Lösung über Calciumchlorid getrocknet und der Äther abgedampft. Das Azid stellt eine sirupöse Flüssigkeit von schwach gelber Farbe dar.

c) Bis-*[p*-tolyl-sulfon-methyl]-harnstoff (X): Die Lösung des Azids in getrocknetem Benzol wird am Rückflußkühler, der mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist, vorsichtig erwärmt. Dabei tritt lebhaft Stickstoff-Entwicklung auf. Das nach Abdestillieren des Benzols beim Abkühlen ausgeschiedene Rohprodukt wird abgesaugt und mit wenig absol. Äther gewaschen. Das vorliegende rohe Isocyanat (IX) wird mit Wasser aufgeköcht und das entstehende krist. Produkt abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Ausb. 1.6 g (aus 6 g Hydrazid); Schmp. 183° (Lit.¹⁰) 183°, Misch-Schmp. 183°.