

chlorid abschied. Anschließend wurde noch 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, nach dem Erkalten 50 ccm absol. Äther zugesetzt, filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert. Sdp.₁₁ 66–67°, Ausb. 11.0 g (63% d. Th.).

$C_9H_{20}O_3$ (176.3) Ber. C 61.33 H 11.44 Gef. C 61.43 H 11.30

0.5807 g Sbst. mit 30 ccm 0.1*n*HCl unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten auf 1000 ccm aufgefüllt und in 1 ccm der 1:10 verd. Lösung Formaldehyd bestimmt. Gef. 98 mg, ber. 99 mg.

Chlormethyl- α -chlorbenzyl-äther

Zu 31.3 g Chlormethyl-benzyl-äther in 60 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden bei Zimmertemperatur unter Rühren und Bestrahlen mit einer 500-Watt-Glühlampe 14.0 g Chlor in 170 ccm Tetrachlorkohlenstoff getropft. Während der lebhaften Gasentwicklung wurde durch Außenkühlung auf Zimmertemperatur gehalten. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert. Sdp.₁₁ 107–108°, Ausb. 19.3 g (51% d. Th.).

$C_8H_9OCl_2$ (191.1) Ber. C 50.29 H 4.22 Gef. C 52.79 H 4.43

Ermittlung der Hydrolysenprodukte: 0.2062 g Sbst. mit 30 ccm Wasser unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten ausgeäthert. Der Äther wurde 3mal mit je 10 ccm Wasser gewaschen und die wäßr. Phasen vereinigt. Gef. 21.3 ccm 0.1*n*KOH (Phenolphthalein), 19.7 ccm 0.1*n*AgNO₃; ber. 21.6 ccm 0.1*n*KOH bzw. 0.1*n*AgNO₃.

0.4722 g Sbst. mit 50 ccm Wasser entspr. behandelt und die wäßrigen Phasen zu 1000 ccm aufgefüllt. In 1 ccm der 1:10 verd. Lösung gef. 75 mg Formaldehyd, ber. 74 mg.

3.0 g Sbst. wurden mit 50 ccm Wasser erhitzt, ausgeäthert und in der beschriebenen Weise Benzaldehyd als *p*-Nitrophenylhydrazon vom Schmp. und Misch-Schmp. 191 bis 192° nachgewiesen.

Umsetzung mit Natriummethylat: Zur Lösung von 4.2 g Natrium in 100 ccm wasserfreiem Methanol wurden unter Rühren und Eiskühlung 17.2 g Chlormethyl- α -chlorbenzyl-äther getropft. Es wurde anschließend 30 Min. auf 60° erwärmt, nach dem Erkalten 50 ccm absol. Äther zugefügt, filtriert, i. Vak. eingedunstet und über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert. Sdp.₁₁ 106°, Ausb. 9.9 g (61% d. Th.).

$C_{10}H_{14}O_3$ (182.2) Ber. C 65.91 H 7.75 Gef. C 66.97 H 7.84

0.1639 g Sbst. mit 30 ccm 0.1*n*HCl erhitzt, nach dem Erkalten ausgetäthert und der Äther 3mal mit je 10 ccm Wasser gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen zu 1000 ccm aufgefüllt und in 1 ccm der 1:2 verd. Lösung Formaldehyd bestimmt. Gef. 27 mg, ber. 27 mg.

109. Fritz Arndt*): Notiz zur Theorie des aromatischen Zustands

(Eingegangen am 25. November 1955)

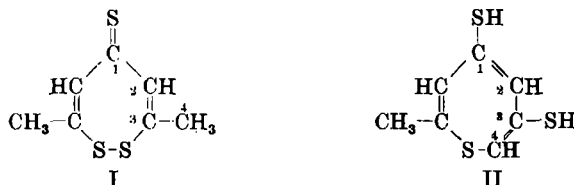
In der soeben erschienenen Abhandlung mit G. Traverso¹⁾ über die reversible Umlagerung von cyclischen Disulfiden vom Typus I in Dimercaptane wurde darauf hingewiesen, daß die Versuche von Traverso eine Siebenringformel für die Dimercaptane nicht widerlegen. Eine solche Formel, nämlich II, war 1930 von C. Martius und dem Verfasser bei der Bearbeitung der Umlagerung von I in Betracht gezogen, aber verworfen worden²⁾, weil der Siebenring von II als Thialoges des Cyclooctatetraens kein aromatisches Verhalten zulassen dürfte, z. B. durch Oxydation am Ringschwefel leicht angreifbar

*) Anschrift: Hamburg 20, Kellinghusenstr. 12.

¹⁾ F. Arndt u. G. Traverso, Chem. Ber. 89, 124 [1956].

²⁾ Dissertat. C. Martius, S. 16, Breslau 1932.

sein müßte, während in Wirklichkeit die Diäther der Dimercaptane ein aromatisches Schwefelatom enthalten und sich ähnlich wie Thiophen verhalten.



Die Versuche von Traverso haben den zunächst einmal nötigen Beweis dafür erbracht, daß bei Umlagerung von I das Kohlenstoffatom 4 zwei H-Atome an zwei Schwefel- atome überträgt und diese in Mercaptogruppen verwandelt, während es selber als CH an das dritte Schwefelatom gebunden wird. Nach der Thiophenformel für die Dimercaptane¹⁾ entstammte dieses dritte Schwefelatom der Thioketogruppe, nach Formel II dagegen der Disulfidgruppe. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten steht also noch aus, und es wäre erwünscht, wenn sie, z. B. durch Infrarotspektren, erbracht werden könnte. Denn Entscheidung zugunsten von II würde bedeuten, daß der Einbau einer Vinylgruppe in den Thiophenring nicht dieselbe Folge hat wie ihr Einbau in den Benzolring: während letzterer, im Cyclooctatetraen, die aromatischen Eigenschaften zerstört, hätte der Ring von II, den man „Hexthiophen“ nennen kann, noch den aromatischen Charakter des Thiophens. Daraus folgt dann weiter, daß dem Cyclooctatetraen nur deshalb der aromatische Charakter fehlt, weil die für die cyclische Mesomerie erforderliche Einebnung des Achtringes zuviel von der Resonanzenergie aufzehren würde²⁾. Daß sein Ring acht π -Elektronen enthält statt des Sextetts im Thiophen, Benzol und Tropon, würde dagegen keine Rolle spielen, denn II trägt ja auch acht π -Elektronen im Siebenring, ist aber noch hinreichend applanierbar, ähnlich dem Tropylium-Ion³⁾.

110. Hellmut Bredereck, Erich Bäder, Gerhard Brod, Günther Höschele und Gerhard Pfleiderer: Sulfinsäuren als Polymerisationskatalysatoren (VI. Mitteil.: Polymerisationen und Polymerisationskatalysatoren¹⁾)

[Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 25. November 1955)

Die polymerisationsbeschleunigenden Eigenschaften der *p*-Toluolsulfinsäure nehmen mit steigendem Reinheitsgrad ab. Cokatalysatoren sind neben Schwermetallsalzen vor allem Halogonionen. Auch sulfinsäure Salze organischer Basen besitzen erst in Gegenwart von Halogen ihre optimale polymerisationsbeschleunigende Eigenschaft. Die Wirkung der Sulfinsäure nimmt beim Aufbewahren ab, weil durch Disproportionierung sowie durch Autoxydation hemmend wirkende Sulfonsäure entsteht.

Die Beschleunigung der Blockpolymerisation von Vinylverbindungen durch Benzolsulfinsäure mit und ohne Benzoylperoxyd wurde zuerst in dem Werk Hoechst der früheren I. G. Farbenindustrie aufgefunden²⁾. Später

³⁾ Siehe hierzu F. Arndt, *Angew. Chem.* **61**, 398 oben [1949].

⁴⁾ W. von E. Doering u. L. H. Knox, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 3203 [1954].

¹⁾ V. Mitteil.: H. Bredereck, G. Brod u. G. Höschele, *Chem. Ber.* **88**, 438 [1955].

²⁾ S. zusammenfassende Darst. W. Kern, *Makromolekulare Chem.* **1**, 209 [1947].