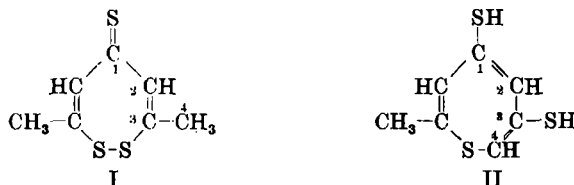


sein müßte, während in Wirklichkeit die Diäther der Dimercaptane ein aromatisches Schwefelatom enthalten und sich ähnlich wie Thiophen verhalten.



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].

sind von O. Hagger³⁾ Untersuchungen über Polymerisationen mit Sulfinsäuren ohne Peroxyd durchgeführt worden.

Im Zusammenhang mit der von uns aufgefundenen Polymerisationsauslösung durch α -substituierte Sulfone (α -Hydroxy- und α -Aminosulfone⁴⁾), haben wir uns auch mit Sulfinsäuren befaßt, und zwar sowohl bei der Block- als auch Emulsionspolymerisation von Methacrylester. Die Blockpolymerisation führten wir in der Weise durch, daß wir ein Gemisch von monomeren und polymerem Methacrylester mit Sulfinsäure (und weiteren Katalysatoren) versetzten und den Gang der Polymerisation mit Hilfe der Zeit/Temperatur-Kurve verfolgten⁴⁾.

Sowohl mit dem System *p*-Toluolsulfinsäure/Peroxyd als auch mit *p*-Toluolsulfinsäure allein erhielten wir oftmals schwankende Polymerisationszeiten, die sich nicht nur auf die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit des zugesetzten polymeren Methacrylesters zurückführen ließen. Die genauere Untersuchung der Unterschiede ergab nun folgendes:

Die aus dem Natriumsalz mit Salzsäure in Freiheit gesetzte *p*-Toluolsulfinsäure zeigte durchweg auch ohne Benzoylperoxyd eine recht gute Polymerisationsbeschleunigung. Wurde sie jedoch aus einem organischen Lösungsmittel, z. B. Äther, mehrere Male umkristallisiert, so hatte sie ihre Wirksamkeit weitgehend verloren. Eine dabei eingetretene geringe Erhöhung des Schmelzpunktes zeigte lediglich an, daß, wie zu erwarten, eine weitere Reinigung der Substanz erfolgt war.

Bei unseren Arbeiten über die polymerisationsbeschleunigende Wirkung von α -Hydroxy- und α -Aminosulfonen hatten wir die günstige Wirkung der gleichzeitigen Anwesenheit von Halogenionen auf die Polymerisationsbeschleunigung gefunden⁵⁾. Es lag daher nahe, die verminderte Aktivität der umkristallisierten Sulfinsäure auf das Fehlen von Chlorionen zurückzuführen, die in der durch Fällen des Natriumsalzes mit Salzsäure erhaltenen Sulfinsäure in Form von Kochsalz vorhanden sind. In der Tat konnten wir die umkristallisierte Sulfinsäure durch Waschen mit einer wäßrigen Kochsalzlösung (und anschließendem Trocknen) wieder voll aktivieren. Dieser Wechsel der Aktivität durch Umkristallisieren und Waschen mit Kochsalzlösung ließ sich beliebig oft wiederholen. An Stelle von Kochsalz ließen sich Chlorwasserstoffsäure und auch andere anorganische Halogenide, ebenso auch organische Hydrochloride bzw. Halogenide verwenden⁶⁾. Da die anorganischen Halogenide nur eine geringe Löslichkeit in monomerem Methacrylester besitzen, ist es vorteilhafter, die leichter löslichen organischen Halogenide zu verwenden. In der Tafel 1 ist die Polymerisationsdauer von monomerem Methacrylester in Anwesenheit von polymerem Methacrylester unter der Einwirkung von Benzol- bzw. *p*-Toluolsulfinsäure vermindertter Aktivität und verschiedenen Halogen-

³⁾ Helv. chim. Acta **31**, 1624 [1948].

⁴⁾ H. Bredereck, E. Bäder u. A. Wohnhas, Makromolekulare Chem. **12**, 100 [1954]. ⁵⁾ Wir berichten darüber an anderer Stelle.

⁶⁾ Dtsch. Bundes-Pat. Anmeldg. H 10270 IVc/39c v. 3. 11. 1951; Dissertat. E. Bäder, T. H. Stuttgart 1951, Diplomarb. W. Nübling, T. H. Stuttgart 1952, Dissertat. A. Wohnhas, T. H. Stuttgart 1953.

verbindungen, z. T. in Gegenwart von Methanol⁴⁾, aufgeführt. Die Zugabe der Halogenverbindung erfolgte beim Kochsalz entweder durch Waschen der Sulfinsäure verminderter Aktivität mit Kochsalzlösung oder durch Lösen in monomeren Methacrylester, bei den übrigen Halogenverbindungen durch Lösen in monomeren Methacrylester (gesättigte Lösung).

Tafel 1. Einfluß von verschiedenen Zusätzen auf die Polymerisationsdauer von Methacrylester

Sulfinsäure	Halogenverbindung	% CH ₃ OH	Polym.-Dauer in Min.	Temp.-Max. °C	
Benzolsulfinsäure . . .	—	—	22	32	
	Natriumchlorid	—	11	47	
<i>p</i> -Toluolsulfinsäure	—	8	45	27	
	Natriumchlorid	—	9.5	50	
	Natriumchlorid	8	8	57	
	Lithiumbromid	8	8.25	57	
	Dibutylaminhydrochlorid	8	8	56	
	Isoamylisothioharnstoffhydrochlorid	—	—	11	48
	—	—	—	—	—

Wir haben früher⁴⁾ darüber berichtet, daß auch sulfinsäure Salze organischer Basen zusammen mit Peroxyd (techn.) Methacrylester unter unseren Versuchsbedingungen bei Raumtemperatur in verhältnismäßig kurzer Zeit (10–20 Min.) zu polymerisieren vermögen. Diese Zeiten lassen sich noch etwas verbessern, wenn man etwas Methanol⁴⁾ und eine Spur Kupfer-acetylacetonat⁶⁾ hinzusetzt. Im Falle der sulfinsäuren Salze aromatischer Amine wird durch Halogenzusatz unter Weglassen von Peroxyd eine nochmalige Verkürzung der Polymerisationszeit erreicht. In der Tafel 2 ist die Poly-

Tafel 2. Einfluß von sulfinsäuren Salzen organischer Basen auf die Polymerisationsdauer von Methacrylester

Sulfinsäures Salz	ohne Peroxyd ohne Hydrochlorid		mit Peroxyd ohne Hydrochlorid		ohne Peroxyd mit Hydrochlorid	
	Polym.-Dauer i. Min.	Temp.-Max. °C	Polym.-Dauer i. Min.	Temp.-Max. °C	Polym.-Dauer i. Min.	Temp.-Max. °C
benzolsulfinsäures						
Anilin	—	—	10.5	51.5	5	63
<i>p</i> -Toluidin	33	33	10	53	5.5	66
Äthylanilin	15	52	6.5	62	4.5	54
Dimethylanilin	18	64	6	69	4.5	58
<i>p</i> -toluolsulfinsäures						
Anilin	40	29	8	50.5	5	59
<i>p</i> -Toluidin	21	34	9	56	5	59
Dimethylanilin	17	42	5	58	4	61

⁶⁾ Über die Bedeutung der zusätzlichen Metallkatalyse vergl. I. c.²⁾, S. 249; wir selbst berichten darüber an anderer Stelle.

merisation von monomerem Methacrylester in Gegenwart von polymerem Methacrylester durch sulfinsäure Salze organischer Basen mit und ohne Peroxyd bzw. Halogenverbindung (Dibutylamin-hydrochlorid) wiedergegeben. Sämtliche Proben enthielten 1.5% Methanol und 1 γ Kupfer als Acetylacetonat, bezogen auf 1 g Monomeres. Gleichzeitige Zugabe von Peroxyd und Halogenverbindung gibt bei den allein durch Halogenzusatz erzielten kurzen Polymerisationszeiten von wenigen Minuten keine weitere Beschleunigung mehr.

Anstatt wie bei den vorst. beschriebenen Versuchen die sulfinsäuren Salze selbst zu verwenden, kann man mit dem gleichen Ergebnis auch das Natrium- bzw. Magnesiumsalz der jeweiligen Sulfinsäure zusammen mit dem Hydrochlorid der organischen Base einsetzen. Dabei verwendet man einen geringen Überschuß der stöchiometrischen Halogenidmenge. Aus dem sulfinsäuren Salz und dem Hydrochlorid eines Amins bildet sich das sulfinsäure Amin, das zusammen mit dem überschüssigen Hydrochlorid die Polymerisation auslöst. Auf diese Weise lassen sich auch sulfinsäure Salze organischer Basen, die schlecht oder gar nicht kristallisieren, zur Polymerisation verwenden.

Es ist schon lange bekannt, daß Sulfinsäuren in der Regel unbeständige Substanzen sind, die sich beim Lagern sowohl an der Luft als auch in einer verschlossenen Flasche zersetzen. Dieses Verhalten schränkt die Verwendung von Sulfinsäuren als Polymerisationskatalysatoren ein. Wir haben nun festgestellt, daß eine umkristallisierte, d. h. chloridfreie *p*-Toluolsulfinsäure in einer verschlossenen Flasche, die lediglich zur Probeentnahme von Zeit zu Zeit geöffnet wurde, mehrere Monate scheinbar unverändert haltbar ist. Dennoch zeigte diese Sulfinsäure, auch bei Zusatz von Halogenverbindung, laufend einen Abfall ihrer polymerisationsbeschleunigenden Wirkung. Während frisch hergestellte *p*-Toluolsulfinsäure unter unseren Versuchsbedingungen in Gegenwart von Dibutylamin-hydrochlorid und Methanol (8%) eine Polymerisationszeit von 8 Min. zeigte, stieg nach 5tägiger Lagerung die Polymerisationsdauer auf 18 Min., nach 10 Tagen auf 25 Min. und nach 25 Tagen auf etwa 60 Minuten. Während der Schmelzpunkt nur wenig absank, trat bereits nach 1 Tag ein stechender Geruch auf, der sich laufend verstärkte. Eine solche durch Alterung ganz oder teilweise inaktivierte Sulfinsäure erhielt durch Aufschlännen in Wasser und Absaugen oder auch durch Umkristallisieren ihre volle Polymerisationsaktivität (in Gegenwart von Halogenid) zurück. Eine in Wasser lösliche Substanz mußte daher die Inaktivierung bewirken. Die weitere Untersuchung ergab, daß es sich dabei um *p*-Toluolsulfonsäure handelt, die aus gealterter Sulfinsäure isoliert werden konnte. Dementsprechend zeigte ein Gemisch von frischer Sulfinsäure und Sulfonsäure je nach der Menge der Sulfonsäure nur eine teilweise oder keine polymerisationsauslösende Wirkung. Diese Hemmung ist nicht spezifisch für Sulfonsäure, vielmehr wird die Polymerisationsgeschwindigkeit ganz allgemein durch Anwesenheit von Säure (z. B. Schwefelsäure) herabgesetzt bzw. die Polymerisation unterbunden. So vermindert ein Zusatz von 10% Schwefelsäure bzw. Sulfonsäure (bezogen auf Sulfinsäure) die Polymerisationsge-

schwindigkeit um etwa die Hälfte (von 7 auf 15 bzw. 13 Min.), während mit 20% Schwefelsäure bzw. Sulfonsäure innerhalb von 30 Min. keine Polymerisation mehr erfolgt.

Bereits R. Otto⁷⁾ hatte festgestellt, daß Sulfinsäure schon bei Raumtemperatur unter Bildung von Sulfonsäurethioester und Sulfonsäure zerfällt. Dieser Zerfall erfolgt auch unter Stickstoff bzw. Kohlendioxyd.



Als Primärreaktion nimmt man heute eine Disproportionierung von Sulfinsäure in Sulfonsäure und Sulfensäure an⁸⁾, die dann mit einem weiteren Molekül Sulfinsäure den Thioester bildet. Bei diesen Disproportionierungs- und weiteren Zerfallsreaktionen entstehen nun verschiedene Redoxsysteme. Wir werden in einer späteren Arbeit auf diese Systeme und auf das System Sulfinsäure/Sauerstoff eingehen und im Zusammenhang damit die durch Sulfinsäure ausgelöste Polymerisationsbeschleunigung diskutieren.



Nun haben wir schon vor längerer Zeit⁹⁾ festgestellt, daß die Polymerisation mittels Sulfinsäure durch Zusatz von Aminen bzw. sulfinsäuren Salzen organischer Basen begünstigt wird. Nach dem vorst. Gesagten läßt sich die Wirkung des Aminzusatzes zunächst in der Weise deuten, daß dadurch die Sulfonsäure neutralisiert und damit die Polymerisationshemmung aufgehoben wird.

Während die Disproportionierung in Sulfonsäure und Sulfensäure bzw. Thioester in gleicher Weise unter Luft und unter Stickstoff erfolgt, kommt unter Luft eine zusätzliche Autoxydation der Sulfinsäure zu Sulfonsäure hinzu: Sulfinsäure nimmt unter Sauerstoff in einer Lösung von Methacrylester oder Essigester eine mit Hilfe eines Azotometers meßbare, mit der Zeit linear ansteigende Menge Sauerstoff auf. Bei gealterter Sulfinsäure ist die Sauerstoffaufnahme geringer, vermutlich weil ein Teil des Oxydationsprozesses bereits abgeschlossen ist. Gibt man am Ende der Sauerstoffaufnahme einen Tropfen Monoäthylamin hinzu, so kristallisiert sulfonsaures Monoäthylamin aus.

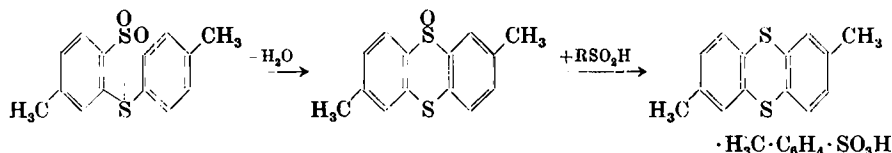
Die sowohl in Gegenwart von Luft als auch von Stickstoff festgestellte Instabilität der Sulfinsäure zeigte sich auch beim Aufbewahren im Exsiccator über Diphosphorpentoxyd bzw. Schwefelsäure. Bereits nach 24 Stdn. zeigen die Kristalle eine blaue Farbe, die sich in den folgenden Tagen zu einer tiefen blauschwarzen Färbung verstärkt. Parallel dazu sinkt die Polymerisationsaktivität ab. Diese Farberscheinung ist wie folgt zu deuten: Aus der Sul-

⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 145, 317 [1868]; C. Pauli u. R. Otto, Ber. dtsh. chem. Ges. 10, 2181 [1877]; 11, 2070 [1878].

⁸⁾ Zusammenfassung N. Kharasch, S. J. Potempa u. H. L. Wehrmeister, Chem. Reviews 80, 269 [1946].

⁹⁾ Dissertationen E. Bäder, T.H. Stuttgart 1951, A. Wohnhas, T.H. Stuttgart 1953, u. H.-G. Wulz, T.H. Stuttgart 1954.

finsäure entsteht zunächst Sulfonsäure und Thioester. Letzterer geht unter dem Einfluß des Trockenmittels in 3.7-Dimethyl-thianthren über, das mit der Sulfonsäure eine tiefblaue Verbindung ergibt. Bereits K. Fries und W. Volk¹⁰⁾ hatten festgestellt, daß Thioester mit Schwefelsäure eine tiefblaue Additionsverbindung von Dimethyl-thianthren und Schwefelsäure ergibt.



Beschreibung der Versuche

p-Toluolsulfonsäure aus gealterter *p*-Toluolsulfinsäure: 2.0 g gealterter Sulfinsäure werden 1 Min. mit 10 ccm Wasser geschüttelt und der ungelöste Anteil abgesaugt. Aus dem Filtrat wird die Sulfinsäure als Silbersalz gefällt, filtriert, das Filtrat unter vermindertem Druck etwas eingeeengt, noch vorhandene Ag-Ionen mit Salzsäure entfernt und nach Abfiltrieren unter vermindertem Druck auf ca. 1–2 ccm eingeeengt und unter Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Dabei kristallisieren 0.171 g *p*-Toluolsulfonsäure (Schmp. 104.5°) aus.

Sauerstoffaufnahme von Sulfinsäure: Ein Azotometer wird durch Schliffe und Kapillarrohr mit einem 25-ccm-Kölbchen verbunden, das sich in dem Wasserbad eines Thermostaten befindet. Zwischen Kölbchen und Kapillarverbindung ist ein T-Stück mit Hahn angebracht, so daß die Luft vom Azotometer her durch Sauerstoff verdrängt werden kann.

100 mg frische Sulfinsäure, gelöst in 5 ccm Methacrylster, nehmen auf nach

Min.	5	10	20	70	90	125	180
ccm O ₂	0.13	0.27	0.43	1.21	1.63	2.31	3.03

100 mg gealterte Sulfinsäure, gelöst in 5 ccm Methacrylester, nehmen auf nach

Min.	5	10	20	60	150
ccm O ₂	0.21	0.34	0.38	0.81	1.56

Isolierung von *p*-toluolsulfonsaurem Monoäthylamin: In eine Lösung von 100 mg *p*-Toluolsulfinsäure in 5 ccm Methacrylester wird einige Stdn. Sauerstoff eingeleitet und sodann 1 Tropfen Äthylamin zugefügt. Es kristallisieren lange weiße Nadeln aus. Schmp. 122°.

C₂H₇N·C₇H₈O₃S (217.3) Gef. C 49.81 H 7.35 N 6.21 Ber. C 49.90 H 6.94 N 6.45

¹⁰⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 1170 [1909].