

GERHARD HESSE, ERNST REICHOLD<sup>1)</sup> und SURESH MAJMUDAR<sup>2)</sup>

Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Diazoverbindungen, II  
ÄTHYLENSULFON

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

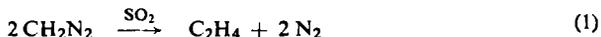
(Eingegangen am 4. Juni 1957)

In indifferenten Lösungsmitteln reagiert Diazomethan mit Schwefeldioxyd unter Bildung von monomerem Äthylensulfon. Dieses wird durch Barytwasser schon in der Kälte zu hydroxyäthansulfinsäurem Barium aufgespalten.

Seitdem H. STAUDINGER und F. PFENNINGER<sup>3)</sup> aus Diphenyldiazomethan unter der Einwirkung von Schwefeldioxyd Tetraphenyläthylen erhalten haben, ist diese Reaktion mehrfach untersucht worden. Besonders H. KLOOSTERZIEL und H. J. BACKER<sup>4)</sup> haben Wesentliches zur Aufklärung ihres Verlaufs beigetragen; sie haben sich auch eingehend mit dem zwischendurch gebildeten Sulfon und seinen merkwürdigen Verwandlungen beschäftigt. Verschiedene Diazomethane mit nur einem aromatischen Substituenten sind von L. v. VARGHA und E. KOVÁCS<sup>5)</sup> untersucht worden. In dieser Reihe sind die Sulfone so unbeständig, daß auf ihre Isolierung verzichtet wurde. Wir haben sie versucht, konnten aber im Falle des Phenyl-äthyl-diazomethans auch nur das entsprechende Äthylen mit 56 % Ausbeute isolieren; daneben entstand das Azin des Propiophenons<sup>1)</sup>.

Beim Diazomethan selbst ist unseres Wissens die Reaktion mit Schwefeldioxyd noch nicht untersucht worden. Nach dem oben Gesagten haben wir erwartet, daß hier das Sulfon überhaupt nicht mehr isoliert werden kann, die Umsetzung also auf eine katalytische Zersetzung des Diazokörpers in Äthylen (oder Polyäthylen) und Stickstoff hinauslaufen würde.

Diazomethan reagiert selbst bei  $-45^{\circ}$  noch heftig mit Schwefeldioxyd. Die Analyse der gebildeten Gase zeigt aber, daß die katalytische Reaktion



nur in ganz untergeordnetem Maße eintritt, denn es wurden nur etwa 3% der theoretisch erwarteten Menge an Äthylen gefunden. In der Hauptsache wird ein recht beständiges schwefelhaltiges Umsetzungsprodukt gebildet (ca. 50 % d. Th.), für das wir im folgenden die Struktur des bisher unbekanntenen monomeren Äthylensulfons begründen. Es entsteht nach der summarischen Gleichung:



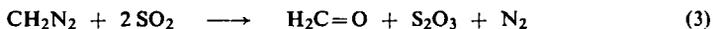
Die angegebene Ausbeute ist nur zu erhalten, wenn das Diazomethan an der Reaktionsstelle im Überschuß ist. Wir fanden es am zweckmäßigsten, Schwefeldioxyd langsam auf die Oberfläche seiner Lösung aufzublasen, wobei gerührt und gekühlt werden muß. STAUDINGER<sup>3)</sup> hatte bereits beim Diphenyldiazomethan festgestellt, daß

<sup>1)</sup> Dissertat. Univ. Erlangen 1955.    <sup>2)</sup> Dissertat. Univ. Erlangen 1957.

<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 1941 [1916].

<sup>4)</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas **71**, 1235 [1952].    <sup>5)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 794 [1942].

die Umsetzung einen anderen Verlauf nimmt, wenn Schwefeldioxyd überwiegt. Er erhielt dann Benzophenon neben Stickstoff und freiem Schwefel, der wahrscheinlich aus dem Zerfall eines zwischendurch gebildeten Dischwefeltrioxyds stammt. Für Diazomethan selbst würde sich folgende Bruttoreaktion ergeben:

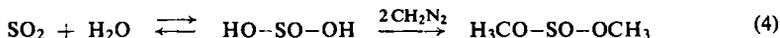


Auch hierfür haben wir Anzeichen. Im Infrarotspektrum unseres Sulfons wird eine schwache Bande gefunden, die auf eine Carbonylgruppe hinweist. Weiterhin ließ sich mit Schwefelkohlenstoff aus dem polymeren Destillationsrückstand spurenweise eine Substanz herauslösen, die wahrscheinlich Schwefel ist. Einen wesentlichen Anteil am gesamten Verlauf hat diese Nebenreaktion aber sicher nicht.

Nach der Bestimmung des gebildeten Stickstoffs decken diese drei Reaktionen etwa drei Viertel des gesamten Umsatzes in Petrolätherlösung. Ein beträchtlicher Teil davon ist noch in dem Teer enthalten, der bei der Destillation hinterbleibt und in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Wir vermuten, daß er neben anderen makromolekularen Stoffen das polymere Azin des Formaldehyds enthält. Die entsprechenden Ketazine entstehen allgemein als Nebenprodukte bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf aliphatisch-aromatisch substituierte Diazomethane<sup>5)</sup>. Die Bildung dieser Azine wird noch bei der Besprechung des Reaktionsverlaufs eine Rolle spielen. Beim Äthyl-cyclohexyl-diazomethan konnte außerdem ein schwefelhaltiges Zwischenprodukt gefaßt werden<sup>6)</sup>.

Die Umsetzung findet in ähnlicher Weise auch in Cyclohexan, Äther oder Aceton statt. Schwefeldioxyd katalysiert also den Angriff des Diazomethans auf diese sauerstoffhaltigen Lösungsmittel nicht merklich, wie das Licht es tut<sup>7)</sup>. Die Beteiligung von Radikalen am Reaktionsgeschehen halten wir deshalb für sehr unwahrscheinlich. Zur Herstellung des Äthylensulfons arbeitet man sogar am besten in Diäthyläther, in dem die Umsetzung weniger heftig und die Ausbeute merklich höher ist als in den Kohlenwasserstoffen.

Wenn die ätherische Diazomethanlösung auch nur Spuren von Wasser enthält, bildet sich Dimethylsulfid in beträchtlicher Menge. Offenbar verfällt die aus Schwefeldioxyd gebildete schweflige Säure einer normalen Methylierung nach



Auch in Gegenwart von Alkoholen finden wir abweichende Reaktionen, die z. Z. untersucht werden.

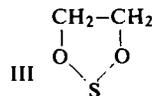
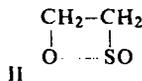
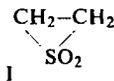
Die Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2$  ist bei Raumtemperatur eine farb- und geruchlose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die im Kühlschrank erstarrt; die farblosen Kristalle schmelzen bei 19°. Mehrfach wiederholte kryoskopische Bestimmung in Benzol ergab stets das einfache Molekulargewicht. Die Substanz hält sich bei kühler Lagerung wochenlang ohne Abscheidung eines Polymeren, nimmt aber langsam den Geruch nach Schwefeldioxyd an. In verschlossenen Gefäßen kann Überdruck auftreten. Die Destillation ist nur im guten Vakuum möglich; von 60° ab beginnt die Abscheidung einer farb-

<sup>6)</sup> G. HESSE und E. REICHOLD, vgl. die vorhergehende Arbeit, Chem. Ber. **90**, 2101 [1957].

<sup>7)</sup> H. MEERWEIN, H. RATHJEN und H. WERNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1610 [1942]; H. MEERWEIN, H. DISSELNÖTTER, F. RAPPEN, H. v. RINTELEN und H. VAN DE VLOED, Liebigs Ann. Chem. **604**, 151 [1957].

losen festen Masse, die sich in Flocken zu Boden setzt. Nach der Analyse und in allen Eigenschaften entspricht sie dem polymeren Äthylensulfon<sup>8)</sup>. Das Monomere löst sich leicht in Wasser und in den meisten organischen Flüssigkeiten, schwer in Äther und Cyclohexanol, nicht nachweisbar in gesättigten Kohlenwasserstoffen. Für das Polymere ist noch kein Lösungsmittel gefunden worden. Mit konz. Salpetersäure kann das Monomere ohne sichtbare Veränderung erhitzt werden. In der Kälte greift auch konz. Schwefelsäure nicht an, zersetzt die Substanz aber beim Erwärmen unter Dunkelfärbung und Bildung unangenehm riechender Dämpfe, in denen Schwefeldioxyd nachgewiesen werden kann. Kaliumhydroxyd und Alkalimetalle zersetzen bereits in der Kälte, wobei ein sehr übler Geruch auftritt. Beim Erwärmen wirkt auch verdünnte Lauge in gleicher Weise. Bromwasser wird rasch entfärbt.

Hinweise auf die angenommene Struktur eines cyclischen Sulfons sind neben der Analogie zur Tetraphenylverbindung die gute Beständigkeit gegen Säuren, die Löslichkeit in Wasser und den niederen Alkoholen und die thermische Zersetzung, bei der Äthylen und Schwefeldioxyd gebildet werden. Auch der relativ hohe Schmelzpunkt spricht dafür. Trotzdem sind nach Bildung und Zerfall folgende drei Strukturformeln möglich:



Zunächst wurde versucht, das monomere Äthylensulfid<sup>9)</sup> zum Sulfon zu oxydieren. Dieses neigt sehr zur Polymerisation, aber wir fanden im Methylenblau einen ausgezeichneten Stabilisator. Mit diesem Zusatz wie ohne ihn gab die Oxydation durch Benzopersäure<sup>10)</sup> in Chloroform bei  $-15^\circ$  nur eine farblose feste Masse, die alle Eigenschaften von polymerem Äthylensulfon<sup>8)</sup> hatte. Auch mit Benzoylperoxyd, Hydroperoxyd oder Kaliumpermanganat konnte kein anderes Ergebnis erhalten werden. Auch 1.4-Dithian gibt bei der Oxydation mit Hydroperoxyd offensichtlich nicht das entsprechende Bis-sulfon, sondern ein über  $330^\circ$  schmelzendes Polymerisat, das dem Ursrigen gleicht<sup>11)</sup>.

Sodann sollte die Verbindung mit Lithiumalanat zum monomeren Äthylensulfid reduziert werden<sup>12)</sup>. Die Reaktion mußte durch Kühlung gemäßigt werden; sie gab dennoch lediglich polymeres Äthylensulfid. Hierdurch wird Struktur III ausgeschlossen, denn mit der Entfernung aller Sauerstoffatome müßte, wenn sie zuträfe, der Schwefel seinen Zusammenhang mit dem Kohlenstoff verlieren.

Wesentlich weiter brachte uns der alkalische Abbau. E. STUFFER<sup>13)</sup> hat die Bedingungen festgestellt, die erfüllt sein müssen, damit Sulfone durch Alkalien leicht

<sup>8)</sup> H. STAUDINGER und B. RITZENTHALER, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 455 [1935].

<sup>9)</sup> K. DACHLAUER und L. JACKEL, I.G. FARBENINDUSTRIE AG., Dtsch. Reichs-Pat. 636 708 v. 24. 9. 36; Frdl. **23**, (1), 35; TH. WAGNER-JAUREGG, Liebigs Ann. Chem. **561**, 87 M. G. [1949]; ETTLINGER, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4792 [1950].

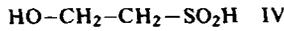
<sup>10)</sup> L. N. LEWIN, J. prakt. Chem. [2] **118**, 282 [1928].

<sup>11)</sup> E. FROMM und B. UNGAR, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 2288 [1923].

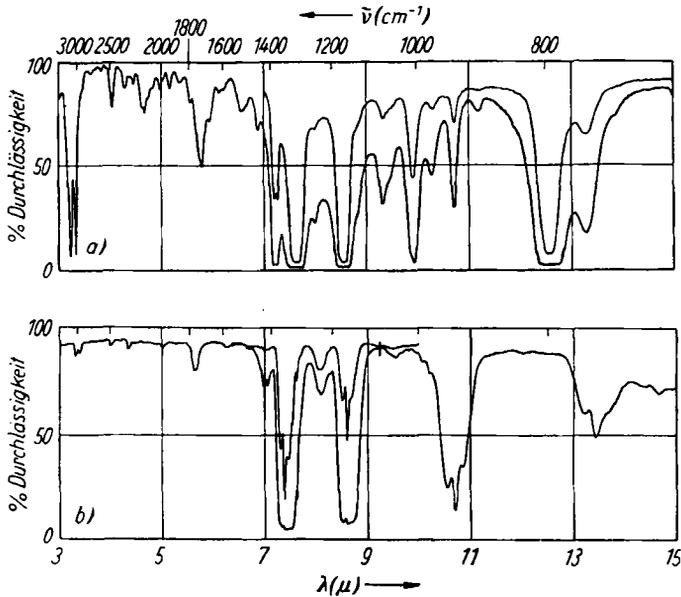
<sup>12)</sup> F. G. BORDWELL und W. H. MCKELLIN, Chem. Engng. News **28**, 3328 [1950]; J. Amer. chem. Soc. **73**, 2251 [1951].

<sup>13)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 1408, 3226 [1890]; s. a. G. W. FENTON und C. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] **1928**, 3127; **1929**, 2338; **1930**, 705.

spaltbar sind. Es muß am benachbarten Kohlenstoffatom eine „stark negative“ Gruppe, insbesondere eine zweite Sulfongruppe, stehen. Diese Regel sollte auch dann zutreffen, wenn die beiden Sulfongruppen gewissermaßen in eine zusammengefaßt sind; die Neigung aller bekannten Dreiringe zu Spaltungsreaktionen dürfte die Reaktion noch erleichtern. In der Tat wird unsere Verbindung durch Barytwasser schon in der Kälte leicht gespalten. Neben wenig Bariumsulfid und Äthylen, das durch seine Reaktion mit Bromwasser nachgewiesen werden konnte, wird in guter Ausbeute ein prächtig kristallisiertes Bariumsalz  $C_4H_{10}O_6S_2Ba$  erhalten. Von dem bekannten äthansulfonsauren Barium unterscheidet es sich charakteristisch durch seine Unbeständigkeit gegen Kaliumpermanganat sowie seine Löslichkeit in Wasser und in Äthanol. Bereits von  $50^\circ$  an zerfällt es in Bariumsulfid und Äthylen. Noch unbeständiger ist das Kupfer(II)-Salz, das man aus der wäßrigen Lösung des Bariumsalzes durch doppelte Umsetzung mit Kupfersulfat erhält. Wegen dieser Neigung zur Äthylenbildung geben wir der zugrunde liegenden Säure die Struktur IV einer 1-Hydroxy-äthan-sulfinsäure-(2).



Hydroxy-sulfinsäuren sind die charakteristischen Spaltstücke bei der alkalischen Aufspaltung der Sulfone<sup>14)</sup>.



IR-Spektren des Äthylsulfons, flüssig (a) und des Dimethylsulfons, dampfförmig bei  $200^\circ$  (b). Perkin-Elmer-Gerät D 21 mit Natriumchlorid-Prisma

Eine weitere Bestätigung wurde schließlich durch den Vergleich des Infrarotspektrums unserer Verbindung (Abbild. a)) mit dem des Dimethylsulfons (Abbild. b)) er-

14) E. BAUMANN und G. WALTER, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 1124 [1893].

halten<sup>15)</sup>. Es hat zwei sehr intensive Banden bei den Wellenzahlen 1310 und 1168/cm, die sich analog beim Dimethylsulfon (1352 und 1163/cm) finden. Entsprechende Banden werden beim Schwefeldioxyd bei 1334 und 1145/cm beobachtet; sie müssen den beiden Valenzschwingungen der Sulfongruppe zugeschrieben werden. Die beiden weiteren kräftigen Banden bei den Wellenzahlen 1008 und 769/cm ordnen wir zweien von den drei möglichen Valenzschwingungen des Dreirings zu; die dritte liegt nicht mehr im Meßbereich des verwendeten Spektrometers. Diese Banden fügen sich recht gut in die Reihe der Frequenzen anderer Dreiringe ein<sup>16)</sup>. Ein besonders wichtiger Beleg für das Vorhandensein eines Dreirings ist in der Frequenzlage der CH-Valenzschwingungen bei 3102 und 3015/cm zu sehen. Diese Banden liegen bei normalen Methylengruppen niedriger, nämlich bei ca. 2930 und 2850/cm. Bei allen Dreiringen findet man aber Wellenzahlen von ca. 3100 und 3000/cm. Wie von TH. FÖRSTER<sup>17)</sup> gezeigt wurde, beruht dieser Effekt auf der Verbiegung der Valenzrichtungen am Kohlenstoffatom infolge der Ringspannung. Er macht sich in schwächerem Maße noch am Vicerring bemerkbar, fehlt aber beim Fünf- und Sechsering. Ein Vergleich mit den CH-Frequenzen des Dimethylsulfons ist nicht sinnvoll, da es sich hier um Methylgruppen und nicht um Methylengruppen handelt — diese sind stets etwas verschieden.

Das abgebildete Spektrum des Dimethylsulfons ist im Gaszustand bei ca. 200° aufgenommen. Es wurde versucht, auch das Äthylensulfon als Dampf bei dieser Temperatur aufzunehmen, um besser vergleichen zu können. In diesem Spektrum dominieren aber die Banden der Zerfallsprodukte Schwefeldioxyd und Äthylen, was nach den chemischen Befunden zu erwarten ist.

Im Spektrum des Äthylensulfons fällt eine Bande bei 1723/cm auf. Sie liegt in der Gegend, in der sonst die Carbonylgruppe absorbiert. Früher ist dargelegt worden, daß wir mit einer Nebenreaktion rechnen, bei der Formaldehyd gebildet wird. Es kann sich allerdings auch um eine Ober- oder Kombinationschwingung handeln, jedoch sollte sie dann in der gleichen Intensität auch beim Dimethylsulfon gefunden werden.

Das monomere Äthylensulfon war bisher nicht bekannt. Schwefeldioxyd läßt sich zwar nach STAUDINGER<sup>8)</sup> mit Hilfe von Peroxyden an Äthylen anlagern, aber dabei entsteht ausschließlich das mehrfach erwähnte, recht hochmolekulare Mischpolymerisat



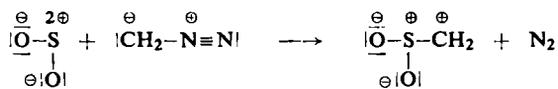
das beim Erhitzen wieder in die Ausgangsstoffe zerfällt. Ein entsprechendes makromolekulares Polysulfon gibt auch Butadien; hier kann man das monomere Ringsulfon erhalten, wenn durch Zugabe von Inhibitoren (bes. Pyrogallol) der Weg der Reaktion über Radikale ausgeschlossen wird. Tut man das gleiche beim Äthylen, so findet überhaupt keine Einwirkung mehr statt.

<sup>15)</sup> Herrn Dozent DR. W. LÜTTKE (Freiburg/Br.) danken wir herzlich für die Anfertigung und Deutung der Infrarotspektren.

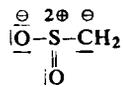
<sup>16)</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH, Ramanspektren, Akad. Verl.-Ges., Leipzig 1943.

<sup>17)</sup> TH. FÖRSTER, Z. physik. Chem., Abt. B 43, 58 [1939].

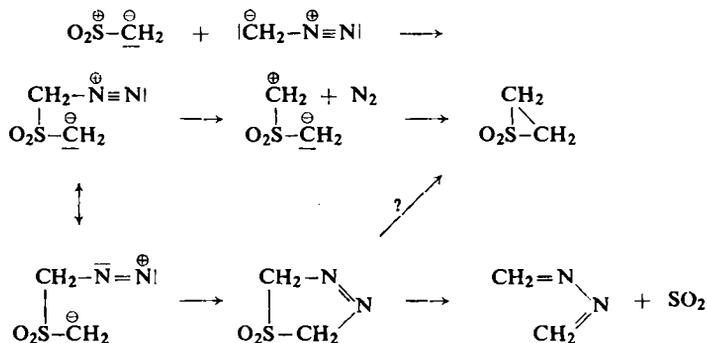
Die Umsetzung von Diazomethan mit Schwefeldioxyd führt wahrscheinlich über das Sulfen<sup>3, 4)</sup>:



In diesem stehen für die Anlagerung eines zweiten Moleküls Diazomethan drei stark polarisierte Doppelbindungen zur Verfügung, zwei S=O und eine S=C-Bindung. Die von KLOOSTERZIEL und Mitarb.<sup>4)</sup> angenommenen Grenzformen würden die Bindung des zweiten Diazomethans am Sauerstoff erwarten lassen, nicht am Schwefel. Daher ist nach unserer Meinung eine weitere hinzuzufügen, die man als Ylidform bezeichnen kann<sup>18)</sup> (siehe nebenstehende Formel).



Hier addiert sich ein zweites Molekül der Diazoverbindung am Schwefelatom der polaren S—C-Bindung. Anschließend kann entweder Stickstoff abgespalten werden und das gebildete Zwitterion sich zum Sulfon cyclisieren, oder es kann aus einem anderen mesomeren Zustand heraus der Stickstoff mit in den Ring einbezogen werden. Das im Falle des Äthyl-cyclohexyl-diazomethans von uns isolierte cyclische Azosulfon zerfällt dann in Schwefeldioxyd und das Azin einer Carbonylverbindung.



Die Umsetzung der Sulfene mit Diazomethanen verläuft also so, wie es für Diphenylketen und Diphenyldiazomethan vermutet wurde<sup>3)</sup>; eine unmittelbare Kohlenstoffverknüpfung tritt zunächst nicht ein. Aber das Azosulfon ist weniger stabil als das Azoketon; es zerfällt je nach den Substituenten und den Reaktionsbedingungen unter Abgabe von Stickstoff oder von Schwefeldioxyd oder von beiden.

S. MAJMUDAR dankt der ALEXANDER-VON-HUMBOLDT-STIFTUNG für ein Stipendium.

<sup>18)</sup> G. WITTIG, Angew. Chem. 63, 15 [1951].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE\*)

*Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Diazomethan:* Aus 55 g Nitrosomethylharnstoff, 47 g Kaliumhydroxyd in 115 ccm Wasser und 550 ccm Äther wurde bei  $-10^{\circ}$  eine Diazomethanlösung bereitet<sup>19)</sup> und 2 Stdn. über Kaliumhydroxyd getrocknet. Die Umsetzung geschah in einem Rundkolben (1 l) mit gasdicht eingeführtem Rührer, Thermometer und Zu- und Ableitungsrohr für Gase; ersteres endete über dem Flüssigkeitsspiegel. Unter Rühren wurde die Diazomethanlösung (525 ccm mit 18.2 g) auf  $-10^{\circ}$  gekühlt und dann Schwefeldioxyd aufgeblasen. Nach 2 Stdn. war bei dieser Temperatur die Lösung entfärbt und die Gasentwicklung darin beendet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine farblose Flüssigkeit mit einigen weißen Flocken darin. Daraus ließ sich bei  $45^{\circ}/40$  Torr ein esterartig riechendes farbloses Destillat erhalten (1.3 g), das sich als *Dimethylsulfid* erwies.

$C_2H_6O_3S$  (110.1) Ber. C 21.82 H 5.46 S 29.09 Gef. C 21.97 H 5.47 S 28.73

Der Rückstand (12.4 g) gab bei  $64^{\circ}/0.3$  Torr ein farbloses Destillat (10.3 g, entspr. 53 % d. Th.), das im Kühlschrank erstarrte, Schmp.  $19^{\circ}$ . Das *Äthylensulfon* kann aus Äthanol/Methanol umkristallisiert werden. Zur Analyse wurde noch einmal destilliert.

$C_2H_4O_2S$  (92.1) Ber. C 26.08 H 4.38 O 34.71 S 34.81  
Gef. C 25.90, 26.08 \*) H 4.51, 4.96 \*) O 34.51 \*) S 34.45 \*)  
Mol.-Gew. 95; 97.7 (kryoskop. in Benzol)

Die mit \*) bezeichneten Werte sind mit einem in Petroläther hergestellten Präparat erhalten worden.

Der bei der Rektifikation im Kolben verbleibende Rückstand wurde nacheinander mit Methanol, Schwefelkohlenstoff und absol. Äther gewaschen und bei Raumtemperatur i. Hochvak. getrocknet; er erwies sich als polymeres Äthylensulfon.

$(C_2H_4O_2S)_x$  Ber. C 26.08 H 4.38 S 34.81 Gef. C 26.62 H 4.66 S 34.38

*Gasanalyse:* Die Apparatur wurde dazu in der Weise abgeändert, daß wahlweise Kohlendioxyd oder Schwefeldioxyd in den Kolben eingeleitet werden konnte. Das Ableitungsrohr führte in ein mit 30-proz. Kalilauge gefülltes graduiertes Gasometer, in dem die entstehenden neutralen Gase gesammelt und gemessen werden konnten. Die Umsetzung wurde in Petrolätherlösung vorgenommen, weil diese rascher mit Schwefeldioxyd reagiert und auch leichter getrocknet werden kann. Um Verluste an Diazomethan zu vermeiden, wurde die Lösung durch einen Tropftrichter erst eingelassen, nachdem alle Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war. 2.003 (3.071) g Diazomethan in 150 (230) ccm Petroläther gaben 788 (1175) ccm Gasgemisch ( $0^{\circ}$ , 760 mm), davon 16 (23.5) ccm durch Bromwasser absorbierbar. Das sind 72.2 (71.2) % Stickstoff und 2.95 (2.86) % Äthylen, bezogen auf Gleichung (1).

*Reduktion mit Lithiumalanat:* Zu einer Suspension der berechneten Menge Lithiumalanat in Dioxan wurde das Äthylensulfon innerhalb von 10 Min. zugegeben und die Temperatur dabei durch Kühlung auf  $20^{\circ}$  gehalten. Überschüssiges Reduktionsmittel wurde anschließend durch Zutropfen von Wasser zersetzt. Aus der organischen Phase konnte durch Destillation kein Äthylensulfid erhalten werden. Die ausgeschiedene feste, farblose Masse wurde mit verd. Salzsäure von anorganischen Stoffen befreit, dann mit warmem Wasser, Methanol, Äthanol, Cyclohexan, Benzol, Schwefelkohlenstoff und absol. Äther gewaschen, getrocknet und analysiert.

$(C_2H_4S)_x$  Ber. C 40.00 H 6.66 Gef. C 40.60 H 6.86

\*) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

<sup>19)</sup> F. ARNDT und J. AMENDE, Z. angew. Chem. 43, 445 [1930]; H. MEERWEIN, H. RATHJEN und H. WERNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1616 [1942].

*Oxydation von Äthylensulfid:* Zu einer Lösung von *Benzopersäure* in Chloroform (geringer Überschuß) wurde bei  $-15^{\circ}$  monomeres *Äthylensulfid*<sup>9)</sup> zugegeben. Eine auffallende Temperaturerhöhung trat nicht ein. Im Laufe von 5 Stdn. schied sich eine amorphe farblose Substanz aus, die abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat konnte durch Destillation kein Sulfon erhalten werden. Der Niederschlag ließ sich nicht umlösen; er verhielt sich wie das Polyäthylensulfon von STAUDINGER<sup>8)</sup>. Ein entsprechender Versuch mit Benzoylperoxyd, ohne und mit Methylenblau als Stabilisator, gab ein sehr ähnliches Polymeres und ebenfalls keine Spur eines destillierbaren Reaktionsprodukts.

*Äthylensulfid*, das mit ein wenig Methylenblau angefärbt war, wurde tropfenweise zu vorgekühltem ( $-15^{\circ}$ ) 30-proz. *Hydroperoxyd* gegeben (20 % Überschuß). Die Reaktion setzte heftig ein; die Temperatur wurde durch weitere Kühlung auf  $-5^{\circ}$  gehalten. Als die Wärmeentwicklung vorüber war, wurde noch 1 Stde. geführt. Die ausgeschiedene farblose Substanz hatte ähnliche Eigenschaften wie bei den anderen Oxydationsversuchen. Im Filtrat wurde überschüss. Hydroperoxyd mit Mangandioxyd zersetzt, wieder filtriert und fraktioniert destilliert. Auch hier konnte kein monomeres Sulfon gefunden werden.

Das bei diesen Versuchen erhaltene Polymere ist ein farbloses amorphes Pulver ohne definierten Schmelzpunkt; durch Säuren oder Laugen wird es in der Kälte nicht angegriffen, selbst nicht durch konz. Schwefelsäure.

*1-Hydroxy-äthan-2-sulfinsäures Barium:* 4.0 g monomeres *Äthylensulfon* wurden in 20 ccm Wasser gelöst und die filtrierte Lösung von 8 g *Bariumhydroxyd* (ber. 3.7) in 100 ccm Wasser zugesetzt. Die Temperatur wurde auf  $20-25^{\circ}$  gehalten (Wasserkühlung). Man beobachtete eine geringe Gasentwicklung (Äthylen) und die Ausscheidung eines farblosen Niederschlags von Bariumsulfit. Nach etwa 1 Stde. wurde Kohlendioxyd eingeleitet, um das überschüss. Bariumhydroxyd zu entfernen. Dann wurde filtriert und bei höchstens  $35^{\circ}$  trocken gedampft. Der farblose Rückstand löste sich leicht in Wasser; auf Zusatz von Äthanol kristallisierten farblose hexagonale Blättchen aus, deren Abscheidung bei  $-15^{\circ}$  vervollständigt wurde (5.5 g, 71 % d. Th.). Höhere Temperatur ( $90^{\circ}$ ) oder großer Alkaliüberschuß gab geringere Ausbeute. Das Salz hat keinen Schmelzpunkt. Oberhalb von  $50^{\circ}$  zerfällt es rasch in Äthylen und Bariumsulfit. In der Kälte ist es gegen Bromwasser beständig, reagiert aber sowohl in neutraler als auch in saurer Lösung schnell mit Kaliumpermanganat.

$\text{BaC}_4\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$  (355.5) Ber. C 13.50 H 2.84 Ba 38.64 Gef. C 13.58 H 3.04 Ba 39.02

Die freie Säure wurde bisher nicht in reinem Zustand isoliert. Sie ist aber jedenfalls in der Lösung enthalten, die bei vorsichtigem Zusatz der berechneten Menge kalter verd. Schwefelsäure erhalten wird. Dabei tritt noch kein Geruch nach Schwefeldioxyd auf. Beim Erwärmen mit starken Säuren erhält man schweflige Säure und Äthylen. Mit den Sulfaten von Kalium, Natrium, Kupfer(II) und Eisen(II) erfolgt in Wasser doppelte Umsetzung zu Bariumsulfat und den entsprechenden Salzen der Hydroxyäthansulfinsäure. Das meergrüne Kupfersalz ist so unbeständig, daß es sich schon beim Versuch der Isolierung zu einer blauen, kohlenstofffreien Substanz (Kupfer(II)-sulfit?) zersetzt, die bereits mit verdünnten Säuren in der Kälte Schwefeldioxyd entwickelt.