

GERHARD GEISELER und RUDOLF KUSCHMIERS¹⁾

Zur Kenntnis des Propan-disulfonsäure-(1.3)-anhydrids, II ²⁾

Über das Schwingungsspektrum des Anhydrids und einiger Derivate der Disulfonsäure

Aus der Organischen Abteilung der Leuna-Werke, Leuna, Krs. Merseburg

(Eingegangen am 20. Februar 1958)

Die IR-Spektren der cyclischen Verbindungen Propan-disulfonsäure-(1.3)-anhydrid, Propan-disulfimid-(1.3)-kalium und Glutarsäure-anhydrid, sowie die verschiedener nichtcyclischer Derivate der Disulfonsäure wurden aufgenommen und die vermessenen Banden versuchsweise zugeordnet. Für die nichtcyclischen Verbindungen trifft wahrscheinlich die Punktgruppe C_{2v} zu, für die cyclischen die Symmetrie C_3 . Die Schwingungen der Trimethylengruppe können als relativ unabhängig von denen der polaren Gruppen betrachtet werden. Die SO_2 -Valenzbanden sind in den Spektren der beiden cyclischen Derivate aufgespalten.

Das Propan-disulfonsäure-(1.3)-anhydrid²⁾ ist als relativ stabile heterocyclische Verbindung strukturchemisch interessant. Es erschien uns daher reizvoll, sein Schwingungsspektrum zu studieren. Über die Ergebnisse sei nachfolgend berichtet.

KONSTITUTION UND EIGENSCHAFTEN DER NORMALSCHWINGUNGEN

Mit Hilfe der Raummodelle nach STUART und BRIEGLEB läßt sich zeigen, daß das Anhydrid in der Sessel- und der Wannenform existieren kann. Im allgemeinen ist bei gesättigten, sechsgliedrigen Ringen die Sesselform thermodynamisch stabiler, weil in ihr die H-Atome die größtmögliche Entfernung voneinander einnehmen³⁾. Diese Annahme wird unter anderem gestützt durch Übereinstimmung der für die Sesselform berechneten Schwingungsfrequenzen des Cyclohexans^{4, 5)} und ähnlicher Verbindungen mit den aus Infrarot- und Raman-Spektren gefundenen Werten. Beim Anhydrid hingegen sind in beiden Formen die H-Atome gleichweit voneinander entfernt; deshalb war es nicht ausgeschlossen, daß infolge der Tendenz zur Ausbildung innerer Wasserstoffbrücken die Wannenform bevorzugt ist. Das in Abbild. 2c wiedergegebene Spektrum zeigt jedoch hierfür keine Andeutung. Da die Frequenzen der Trimethylengruppe beim Anhydrid und dem zum Vergleich synthetisierten Propan-disulfimid-(1.3)-kalium übereinstimmen, beim Disulfimidkalium aber aus sterischen Gründen die Wannenform unwahrscheinlich ist, kann angenommen werden, daß das Anhydrid in der Sesselform vorliegt.

¹⁾ R. KUSCHMIERS, Teil der Diplomarb., Univ. Halle 1957.

²⁾ I. Mitteil.: G. GEISELER und R. KUSCHMIERS, Chem. Ber. **91**, 1512 [1958].

³⁾ M. STOLL und G. STOLL-COMTE, Helv. chim. Acta **13**, 1185 [1930].

⁴⁾ C. W. BECKETT, K. S. PITZER und R. SPITZER, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2488 [1947].

⁵⁾ D. A. RAMSAY und G. B. N. SUTHERLAND, Proc. Roy. Soc. [London] **190**, 245 [1947].

Die Anhydridmolekel hat nur eine Symmetrieebene und gehört daher der Punktgruppe C_s an. In dieser Punktgruppe treten keine Entartungen auf. Die 42 Normalschwingungen sind infrarot- und ramanaktiv.

Die ungünstigen Löslichkeitseigenschaften des Anhydrids²⁾ erschwerten die Aufnahme von Lösungsspektren, so daß wir vor allem auf die KBr-Preßtechnik angewiesen waren. Auch verwertbare Raman-Spektren konnten nicht erhalten werden, da bei der UV-Bestrahlung Zersetzungserscheinungen auftraten. Das vollständige Schwingungsspektrum (unter 400 cm^{-1}) ließ sich somit nicht gewinnen.

DIE VERGLEICHSSPEKTREN

Zu Beginn der Arbeit lagen keine Literaturangaben über Schwingungsspektren der Sulfonsäureanhydride vor. Wir waren daher auf den üblichen Weg angewiesen, die Spektren einiger Verbindungen ähnlicher Struktur aufzunehmen und durch Vergleiche die Zuordnungen zu treffen. Inzwischen haben A. SIMON und H. KRIEGSMANN das Raman-Spektrum von geschmolzenem Methansulfonsäure-anhydrid untersucht⁶⁾. Ein Vergleich der Fundamentalfrequenzen dieser Verbindung mit denen des Propan-disulfonsäure-(1.3)-anhydrids zeigt einen bemerkenswerten Unterschied. Die beiden SO_2 -Valenzschwingungen bei etwa 1180 und 1370 cm^{-1} sind im Infrarotspektrum der festen cyclischen Verbindung aufgespalten, was für eine Kopplung der SO_2 -Valenzschwingungen über die Anhydridsauerstoffbrücke spricht. Jedoch ist nicht von vornherein auszuschließen, daß in diesem Bereich auch Banden anderer Herkunft liegen. Anlaß dazu könnte die Trimethylengruppe geben. Bei der Auswertung der Vergleichsspektren wurde daher insbesondere versucht, gemeinsame Banden aufzufinden, die dieser Gruppe zugeordnet werden können.

Von besonderem Wert für die vorliegende Untersuchung ist das Spektrum der freien Propan-disulfonsäure-(1.3). Diese jedoch ist äußerst hygroskopisch. Da aber auch ihre methanolische Lösung die IR-Küvetten stark angriff, überdies konzentrierte wäßrige Lösungen im Raman-Streulicht auf Grund von Zersetzungserscheinungen zu nicht verwendbaren Spektren führten, wurden ihre Salze und einige einfache Derivate untersucht. Als cyclische Verbindungen ähnlicher Konfiguration waren Propan-disulfimid-(1.3)-kalium und Glutarsäure-anhydrid für Vergleiche besonders geeignet.

1. Salze der Propan-disulfonsäure-(1.3)

Wie aus der Übersicht in Tab. 1 zu ersehen ist, zeigen die verschiedenen Kationen nur einen geringen Einfluß auf das Schwingungsspektrum des Disulfonations. Die Deutung der CS - und SO_3 -Valenzfrequenzen stimmt mit den von A. SIMON und H. KRIEGSMANN für die Spektren der Alkalisulfonate⁷⁾ getroffenen Zuordnungen überein. Die Intensität der CS -Schwingung ist in den IR-Spektren von Sulfonsäureverbindungen wesentlich größer als in Mercaptan- oder Sulfidspektren (Abbild. 1a). Eine Kopplung der Schwingungen der beiden CS -Bindungen kann als sehr wahrscheinlich angesehen werden. Tatsächlich haben alle untersuchten Verbindungen

⁶⁾ Chem. Ber. **89**, 2384 [1956].

⁷⁾ Chem. Ber. **89**, 1718 [1956].

Tab. 1. IR-Spektren von Propan-disulfonaten-(1.3) *)

$(\text{CH}_2)_3(\text{SO}_3\text{Na})_2$		$(\text{CH}_2)_3(\text{SO}_3\text{K})_2$		$(\text{CH}_2)_3(\text{SO}_3)_2\text{Ca}$		$(\text{CH}_2)_3(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$		Zuordnungen
cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.	
727	m	725	m	730	s	723	s	CS st
746	sch	734	sch			754	m	CH_2 r
764	m	770	m	779	m	771	sch	CS st
801	sch	793	schw					
827	schw	818	schw	803	m	817	schw	CCC st, s
862	sch	861	sch	865	schw			CH_2 r
				970	sch	948	schw	
1012	sch	1010	sch	1019	sch	991	sch	CCC st, a
1046	ss	1041	ss	1050	ss	1037	ss	SO_3 st, s
1063	sch	1057	sch	1072	sch			
1112	sch	1123	sch	1121	sch	1128	sch	CH_2 t
		1162	sch					
1200	b ss	1205	b ss	1190	b ss	1195	b ss	SO_3 st, a
1265	sch	1262	schw	1261	sch	1280	sch	CH_2 w
				1321	sch	1329	schw	CH_2 w
1415	schw	1415	schw	1412	schw			CH_2 d
						1420	ss	NH_4 b ⁸⁾
1465	schw	1462	schw	1447	schw			CH_2 d
2960	b sch	2960	b schw	2960	b schw	2900	b sch	CH_2 (und NH_4) ^{8) st⁴⁾}
						3150	b ss	NH_4 st ⁸⁾

*) In dieser und in den folgenden Tabellen werden folgende Abkürzungen verwendet:

Beschreibung der Intensitäten: ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, schw = schwach, sschw = sehr schwach, sch = Schulter, b = breit

Bezeichnung der Schwingungsformen: st = Valenzschwingung (stretching, pulsation), b = Knick- (Deformations-) schwingung (bending), d = Deformations- (Spreiz-, Knick-) schwingung (deformation), w = Nick- (Kipp-) schwingung (wagging), t = Torsionsschwingung (twisting), r = Pendel- (Schaukel-) schwingung (rocking) (vgl. W. BRÜGEL, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Verlag Steinkopf, Darmstadt 1954, S. 206–207), s = symmetrisch, a = asymmetrisch.

mindestens zwei Banden in dem für diese Schwingung zu erwartenden Bereich. Die bei 1065 cm^{-1} auftretenden schwachen Schultern könnten als Aufspaltung der SO_3 -Valenzfrequenz gedeutet werden. Bei anderen Alkalialkansulfonaten^{7,9)} wurden ähnliche Linienvermehrungen in den Festkörperspektren festgestellt und ihre Ursachen diskutiert. Die für die Trimethylengruppe getroffenen Zuordnungen werden weiter unten zusammen mit den entsprechenden Werten der anderen Derivate besprochen.

2. Disulfochlorid, Dimethylester und Disulfamid

Die Schwingungsspektren der einfachsten aliphatischen Sulfochloride^{9,10)} und Sulfonsäure-methylester¹¹⁾ sind beschrieben worden. Über aliphatische Sulfamide existieren nur unvollständige Angaben¹²⁾. Wie die Spektren der Abbild. 1b–d und die Tab. 2 zeigen, äußert sich die abnehmende Elektronegativität der Substituenten in der Reihenfolge $-\text{Cl}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$ sehr schön in einer gleichgerichteten Abnahme der Frequenzhöhe der beiden SO_2 -Valenzbanden.

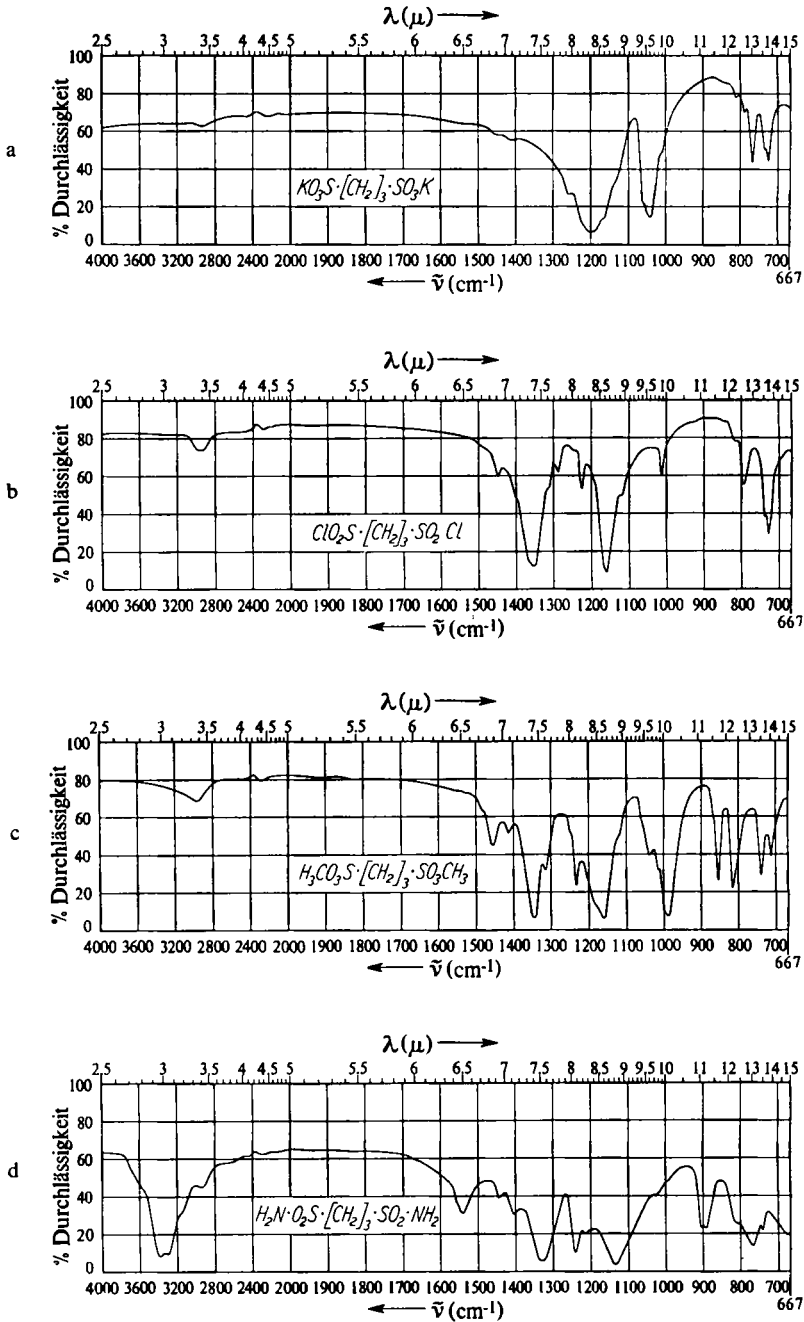
⁸⁾ F. A. MILLER und C. H. WILKINS, *Analytic. Chem.* **24**, 1253 [1952].

⁹⁾ A. SIMON, H. KRIEGSMANN und H. DUTZ, *Chem. Ber.* **89**, 1990 [1956].

¹⁰⁾ N. S. HAM und A. N. HAMBLY, *Austral. J. Chem.* **6**, 33 [1953]; A. SIMON, H. KRIEGSMANN und H. DUTZ, *Chem. Ber.* **89**, 2378 [1956].

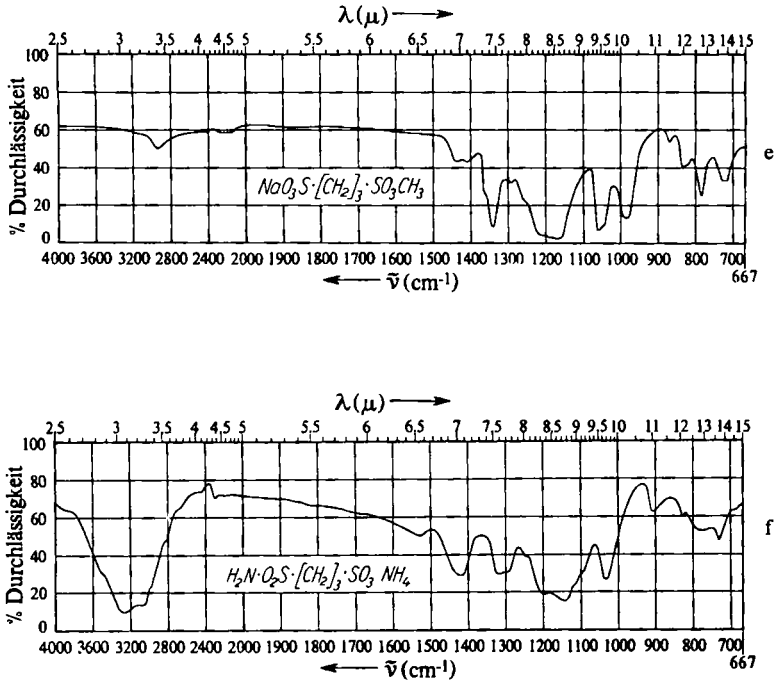
¹¹⁾ A. SIMON, H. KRIEGSMANN und H. DUTZ, *Chem. Ber.* **89**, 2378 [1956].

¹²⁾ J. N. BAXTER, J. CYMERMAN-CRAIG und J. B. WILLIS, *J. chem. Soc. [London]* **1955**, 669



(Bild e und f siehe S. 1885)

Abbild. 1a – f. IR-Spektren einiger Derivate der Propan-disulfonsäure-(1.3)



Tab. 2. IR-Spektren einiger Propan-disulfonyl-(1.3)-Derivate

cm ⁻¹	(CH ₂) ₃ (SO ₂ Cl) ₂		(CH ₂) ₃ (SO ₂ OCH ₃) ₂		(CH ₂) ₃ (SO ₂ NH ₂) ₂			
	Int.	Zuordnung	cm ⁻¹	Int.	Zuordnung	cm ⁻¹	Int.	Zuordnung
730	s	CS st	711	s		675	b m	CS u. SN? st
741	m	CH ₂ r	740	s		745	m	CH ₂ r
796	m	CS st				770	b m	CS u. SN? st
820	b sch	CCC st, s	816	s		815	b sch	CCC st, s
857	b sch	CH ₂ r	855	s	CH ₂ u. CH ₃ r	869	sch	CH ₂ r
						900	b m	NH ₂ r
			990	ss	CH ₃ r			
1014	m	CCC st, a	1017	sch	CCC st, a	1020	b sch	CCC st, a
			1036	schw	OCH ₃ st			
1118	sch	CH ₂ t	1121	sch	CH ₂ t			
1162	ss	SO ₂ st, s	1158	ss	SO ₂ st, s	1136	ss	SO ₂ st, s
			1176	sch				
1224	m	CH ₂ w	1233	m	CH ₂ w	1217	schw	CH ₂ w
1249	sch		1250	sch		1248	s	NH ₂ w
1289	schw							
1316	sch	CH ₂ w	1313	schw	CH ₂ w			
1359	ss	SO ₂ st, a	1347	ss	SO ₂ st, a	1330	ss	SO ₂ st, a
1410	sch	CH ₂ d	1413	schw	CH ₂ d	1412	schw	CH ₂ d
1448	schw	CH ₂ d	1458	m	CH ₂ u. CH ₃ d	1448	schw	CH ₂ d
						1545	m	NH ₂ d
2960	b schw	CH ₂ st	2965	b schw	CH ₂ u. CH ₃ st	2960	b schw	CH ₂ st
						3320	ss	NH ₂ st
						3400	ss	NH ₂ st

Im Spektrum des Dimethylesters sind die Banden bei 740, 815 und 855 cm^{-1} wesentlich verstärkt, während die der CS-Schwingung zwischen 760 und 800 cm^{-1} fehlt. Da in diesem Bereich auch die $-\text{SO}_2\text{OCH}_3$ -Gruppe absorbiert und wechselseitige Beeinflussungen und Überlagerungen mehrerer Normalschwingungen angenommen werden müssen, wurde eine genaue Zuordnung nicht durchgeführt.

Im Spektrum des Disulfonamids sind die den CS-Frequenzen zuzuordnenden Banden stark verbreitert, so daß der Schluß nahe liegt, diesen Effekt auf Wechselwirkungen zwischen CS- und SN-Schwingungen zurückzuführen. Der NH_2 -Gruppe im festen Methansulfamid ordnen BAXTER, CYMERMAN-CRAIG und WILLIS¹²⁾ die Frequenzen 3340, 3265, 3130 und 1583 cm^{-1} zu. N. B. COLTHUP¹³⁾ gibt für primäre Amine die zusätzlichen Bereiche 700–910 und $1040\text{--}1130\text{ cm}^{-1}$ an, in denen NH_2 -Rocking- und -Wagging-Schwingungen absorbieren sollen^{14, 15)}. Auf der Grundlage dieser Angaben sind die Zuordnungen in Tab. 2 durchgeführt worden. In einer späteren Arbeit sollen sie näher untersucht werden.

3. *Unsymmetrisch substituierte Derivate der Propan-disulfonsäure-(1,3)*

Die Spektren von Propan-natriumsulfonat-(1)-sulfonsäure-(3)-methylester (Abbild. 1e) und Propan-ammoniumsulfonat-(1)-sulfamid-(3) (Abbild. 1f) verhalten sich im wesentlichen so, wie man es für die äquimolaren Mischungen der entsprechenden symmetrisch substituierten Derivate erwarten könnte. Eine feststellbare Beeinflussung der Schwingungen der polaren Gruppen durch die der Trimethylengruppe und umgekehrt ist nicht zu beobachten.

4. *Glutarsäure-anhydrid*

Der Carbonylbandenbereich von Glutarsäure-anhydrid ist bereits untersucht worden. In Chloroformlösung liegen die beiden Frequenzen bei 1761 und 1802 cm^{-1} ¹⁶⁾. Nach COLTHUP¹³⁾ zeigen Carbonsäureanhydride ohne Ringspannung eine weitere intensive Absorption zwischen 1045 und 1175 cm^{-1} , die durch die COC-Valenzschwingung hervorgerufen wird¹⁷⁾. Das kann, wie aus Abbild. 2a hervorgeht, nur die starke Bande bei 1094 cm^{-1} sein. Bei Ketonen tritt eine starke Bande im Bereich $1200\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ auf. Man nimmt an, daß sie von einer Bewegung der Carbonylgruppe herrührt, die mit dem Molekelrest gekoppelt ist¹⁷⁾. Glutarsäure-anhydrid hat bei 1222 und 1243 cm^{-1} zwei starke Banden, während bei den anderen Ringen in dieser Gegend nur eine schwache bis mittelstarke Bande auftritt, die einer CH_2 -Twisting-Schwingung zuzuordnen ist. Es ist daher wahrscheinlich, daß eine dieser beiden Banden als gekoppelte Carbonyl-Gerüstschwingung zu deuten ist. Ohne Kenntnis des Bereiches unter 400 cm^{-1} ist die Zuordnung einiger sehr schwacher Banden zu Kombinations- oder Oberschwingungen nur in wenigen Ausnahmefällen mit einiger Sicherheit möglich.

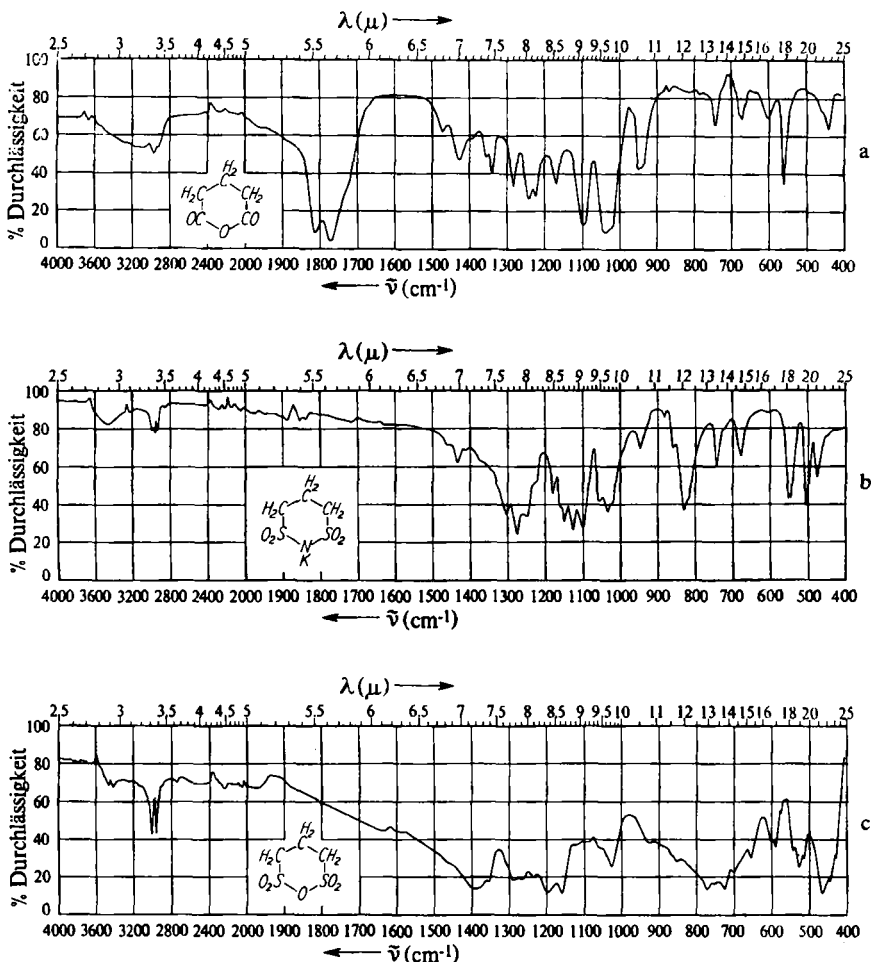
¹³⁾ J. opt. Soc. America **40**, 397 [1950].

¹⁴⁾ A. P. CLEAVES und E. K. PLYLER, J. chem. Physics **7**, 563 [1939].

¹⁵⁾ C. R. BAILY, S. C. CARSON und E. F. DALY, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **173**, 339 [1939].

¹⁶⁾ H. H. WASSERMAN und H. E. ZIMMERMAN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5787 [1950].

¹⁷⁾ L. I. BELLAMY, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Verlag Steinkopf, Darmstadt 1955.



Abbild. 2a – c. IR-Spektren des Glutarsäure-anhydrids, Propan-disulfimid-(1.3)-kaliums und Propan-disulfonsäure-(1.3)-anhydrids

5. Propan-disulfimid-(1.3)-kalium

Im Spektrum des Disulfimidkaliums liegen, wie aus Abbild. 2b und Tab. 3 hervorgeht, infolge eines mesomeren Bindungsausgleiches, der mit der Ionisation des N-Atoms zusammenhängt, die SO_2 -Valenzfrequenzen wesentlich niedriger. Die SN -Bindungen müssen entsprechend verstärkt sein. Daher wurden die starken Banden bei 831 und 1100 cm^{-1} den SNS-Valenzschwingungen zugeordnet. Im Gebiet der Gerüstdeformationsschwingungen sind genaue Angaben nur in einfachsten Fällen möglich. Es ist jedoch mehrfach bestätigt worden¹⁸⁾, daß die SO_2 -Gruppen eine stark absorbierende Bending-Schwingung bei 500–600 cm^{-1} haben. Für das Methansulfon-

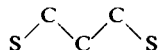
¹⁸⁾ A. SIMON und H. KRIEGSMANN, Z. physik. Chem. **204**, 374 [1955].

säure-anhydrid wird eine Aufspaltung (503 und 535 cm^{-1}) gefunden⁶⁾. Die beiden Banden 506 und 547 bzw. 551 cm^{-1} wurden daher dieser Bending-Schwingung zugeordnet.

DAS SCHWINGUNGSSPEKTRUM DES PROPAN-DISULFONSÄURE-(1.3)-ANHYDRIDS

1. Die Schwingungen der Trimethylengruppe

Vorausgesetzt, die fünf Atome des gewinkelten Gerüsts liegen in einer Ebene und symmetrisch zu einer zweiten, die durch das mittlere C-Atom senkrecht zur Gerüstebene verläuft, so gehören die kettenförmigen symmetrisch substituierten Derivate der Punktgruppe C_{2v} an, wenn auch alle mit dem Gerüst verbundenen Atome symmetrisch zu beiden Ebenen liegen. Für *n*-Paraffine mit ungerader C-Zahl trifft diese Symmetrie zu. Ein Vergleich der CH_2 -Rocking-, -Twisting- und -Wagging-Schwingungen von festem *n*-Pentan (infrarotaktiv: 728 , 861 , 1080 , 1265 und 1308 cm^{-1} ; infrarotinaktiv: 770 , 980 , ~ 1190 und $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$)¹⁹⁾ mit Tab. 1 und Tab. 2 zeigt, daß die Punktgruppe C_{2v} auch für die symmetrischen Derivate der Propan-disulfonsäure-(1.3) wahrscheinlich ist. Zwei weitere, regelmäßig auftretende Banden liegen bei $800-830$ und $990-1020\text{ cm}^{-1}$ und damit jeweils etwa 40 cm^{-1} unterhalb der Frequenzen des Propangerüsts^{19,20)}.



In den Spektren der cyclischen Verbindungen sind die Absorptionen der Trimethylengruppe bedeutend intensiver. Die beiden Frequenzen des Kohlenstoffgerüsts liegen etwas höher. Die CH_2 -Bending-Schwingungen sind der niedrigeren Symmetrie entsprechend fast vollständig als mittelstarke bis schwache Banden vorhanden. Da die Verdrehung der drei CH_2 -Gruppen die relative Lage der Frequenzbereiche der verschiedenen CH_2 -Bending-Formen zueinander kaum entscheidend verändern wird, sollte es möglich sein, aus der Lage bei den kettenförmigen Derivaten auf ihre Absorptionsbereiche für die cyclischen Verbindungen schließen zu können. Das Ergebnis zeigt Tab. 3. Es stimmt für die Deformations- und Rocking-Frequenzen mit den für Cyclohexan berechneten Werten befriedigend überein. Die Wagging- und Twisting-Bereiche sind jedoch vertauscht⁴⁾. Die Veränderung der einzelnen Absorptionsstellen innerhalb dieser Bereiche ist gering. Das in Tab. 3 mit aufgenommene Spektrum des Trimethylensulfits²¹⁾ zeigt, daß die Regelmäßigkeit bei den verschiedensten Verbindungen erhalten bleibt.

2. Die Schwingungen der Sulfonsäureanhydridgruppe

Den bisher gewonnenen Ergebnissen nach ist es sehr wahrscheinlich, daß die Banden bei 655 , 702 , 724 und 772 cm^{-1} auf die vier Valenzschwingungen des Anhydridgerüsts $\text{C}-\text{S}-\text{O}-\text{S}-\text{C}$ zu verteilen sind. Falls eine genaue Zuordnung überhaupt sinnvoll ist, dann sollte es am zutreffendsten sein, die 655 - und 702-cm^{-1} -Bande den SOS- und die beiden übrigen den CS-Valenzschwingungen zuzuordnen. Im Raman-Spektrum des Methansulfonsäure-anhydrids tritt bei 661 cm^{-1} eine starke Linie auf,

¹⁹⁾ H. TSCHAMLER, J. chem. Physics **22**, 1845 [1954].

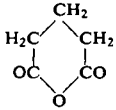
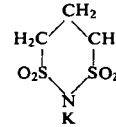
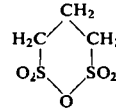
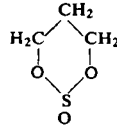
²⁰⁾ N. SHEPPARD und D. M. SIMPSON (Mrs. J. N. AGAR), J. chem. Physics **23**, 582 [1955].

²¹⁾ P. B. D. DE LA MARE, W. KLYNE, D. J. MILLEN, J. G. PRITCHARD und D. WATSON, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1813.

für die die Zugehörigkeit zur symmetrischen SOS-Valenzschwingung wahrscheinlich gemacht werden konnte⁶⁾. Die 655-cm⁻¹-Bande wurde daher dieser Bewegung zugeordnet.

Die Absorptionsbereiche der SO₂-Valenzschwingungen sind in den Spektren des Anhydrids und des Imidkaliums verschieden. Die oben angedeutete Möglichkeit, daß die Aufspreizung der SO₂-Valenzbanden durch starke Absorptionen der Trimethylengruppe nur vorgetäuscht wird, ist durch einen Vergleich der Spektren der cyclischen Verbindungen auszuschließen. Die Frequenzhöhe der jeweils stärkeren

Tab. 3. IR-Spektren der Ringverbindungen

 Glutarsäure-anhydrid			 Propan-disulfimid- (1.3)-kalium			 Propan-disulfonsäure-(1.3)- anhydrid			 Trimethylensulfid		
cm ⁻¹	Int.	Zuordnung	cm ⁻¹	Int.	Zuordnung	cm ⁻¹	Int.	Zuordnung	cm ⁻¹	Int.	Zuordnung
443	m		477	m		448	s		611	schw	Ring
455	sch		506	s	SO ₂ b	467	ss		622	m	Ring
						515	m	SO ₂ b oder Ring?	675	s	Ring
						528	s	SO ₂ b oder Ring?	708	s	Ring
559	s		547	s	SO ₂ b und Ring?	543	m	SO ₂ b oder Ring?			
			551	s		573	sschw				
						590	m	SO ₂ b oder Ring?			
604	m	Ring	618	sschw		601	schw				
645	sch		667	sch		655	m	SOS st, s			
663	sschw		679	m	CS st	702	s	SOS st, a			
672	m	Ring									
676			698	sschw							
691	sschw		723	sch		724	ss	CS st			
700	sschw		746	m	CH ₂ r	748	sch	CH ₂ r	749	m	CH ₂ r
742	m	CH ₂ r	823	sch	CS st	772	ss	CS st			
786	sschw		831	s	SNS st						
815	sschw		858	schw	CCC st, s	849	m	CCC st, s	855	s	Ring
869	schw	Ring	882	sschw	CH ₂ r	870	sschw	CH ₂ r	904	schw	CH ₂ r
888	sch	CH ₂ r	946	m	CH ₂ r	932	m	CH ₂ r	935	s	CH ₂ r
936	m	CH ₂ r und Ring	1032	s	CCC st, a	1030	m	CCC st, a	1019	s	Ring
949			1057	schw	506 + 551	1061	schw	2·528			
1038	ss	Ring	1100	ss	SNS st	1090	sschw				
1094	ss	COC st	1127	ss	SO ₂ st, s	1122	sschw				
			1150	s	SO ₂ st, s						
1168	m	CH ₂ t	1178	m	CH ₂ t	1165	ss	SO ₂ st, s	1141	schw	CH ₂ t
1222	s	CH ₂ t und CO-Gerüst	1230	sch	CH ₂ t	1199	ss	SO ₂ st, s	1190	s	SO st
1243	s		1250	s	SO ₂ st, a	1232	m	CH ₂ t	1234	m	CH ₂ t
			1278	ss							
1281	m	CH ₂ w	1303	sch	CH ₂ w	1298	m	CH ₂ w	1277	m	CH ₂ w
1340	m	CH ₂ w	1322	sch	CH ₂ w	1318	sschw	CH ₂ w			
1357	m	CH ₂ w	1343	sch	CH ₂ w	1355	s	SO ₂ st, a	1367	m	CH ₂ w
						1390	ss	SO ₂ st, a			
1400	schw	CH ₂ d	1414	schw	CH ₂ d	1403	sch	CH ₂ d			
1430	m	CH ₂ d	1432	m	CH ₂ d	1426	sch	CH ₂ d	1428	s	CH ₂ d
1475	schw	CH ₂ d	1460	schw	CH ₂ d	1461	sch	CH ₂ d	1467	m	CH ₂ d
1772	ss	CO st									
1818	ss	CO st									
2930	schw	CH ₂ st	2936	schw	CH ₂ st	2919	schw	CH ₂ st			
			2945	sch	CH ₂ st	2951	m	CH ₂ st			
			2970	schw	CH ₂ st	2992	sch	CH ₂ st			
2980	schw	CH ₂ st	2995	schw	CH ₂ st	3005	m	CH ₂ st			

Teilbande im Sulfonsäureanhydridspektrum spricht ebenfalls für eine Kopplung der SO_2 -Valenzschwingungen. Man könnte jedoch auch den kristallinen Zustand für die Aufspaltung verantwortlich machen.

Das Spektrum des in Aceton gelösten Anhydrids zeigt jedoch, daß die Aufspreizung nicht auf den festen Zustand zurückzuführen ist. Es kann daher damit gerechnet werden, daß es sich um ein allgemeines Merkmal cyclischer Sulfonsäureanhydride handelt. Bei der Stärke und charakteristischen Lage dieser Banden wäre damit eine brauchbare infrarotspektroskopische Nachweismöglichkeit solcher Strukturgruppen gegeben.

Herrn Prof. Dr. F. ASINGER, Dresden, danken wir für das dieser Untersuchung entgegengebrachte Interesse sowie Herrn Dr. G. GEPPERT, Leipzig, für seine Unterstützung bei der Aufnahme der Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(siehe auch I. c.²⁾)

Die Salze der Propan-disulfonsäure-(1.3) wurden durch Neutralisation halbkonzentrierter Disulfonsäure hergestellt, aus dest. Wasser umkristallisiert und getrocknet. Das Diammoniumsalz schmilzt bei 240°.

Propan-disulfamid-(1.3) wurde durch Umsetzung des Disulfochlorids mit warmem, wäßrigem Ammoniak gewonnen. Nach Umkristallisieren aus heißem Wasser und 2stdg. Trocknen bei 100°: Schmp. 173°²²⁾, Ausb. 81 % d. Th.

Propan-disulfonsäure-(1.3)-dimethylester: Sirupöse Disulfonsäure²⁾ wurde durch 1stdg. Erhitzen mit Thionylchlorid entwässert. In eine Lösung von 10 g der krist. Säure in 100 ccm Methanol ließ man bei -20 bis -30° langsam unter Umschwenken eine äther. Lösung von 5 g Diazomethan eintropfen. Der ausfallende weiße kristalline Niederschlag wurde durch Zusatz von kaltem Tetrachlorkohlenstoff vervollständigt, der Dimethylester sofort abfiltriert, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und aus warmer Chloroformlösung durch Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Ausb. 7 g (60 % d. Th.); Schmp. 45°. V. Z. ber. 471, gef. 470.

Cyclisches Propan-disulfimid-(1.3): Zu einer Lösung von 27 g NH_4Cl (0.5 Mol) in 200 ccm Wasser wurden bei 7° unter gutem Rühren in 30 Min. 120 g feingepulvertes Disulfochlorid (0.5 Mol) und 400 ccm 5 n NaOH (2 Mol) so gleichmäßig zugegeben, daß die Lösung stets schwach alkalisch blieb (p_{H} 8). Nach beendeter Reaktion wurde das Disulfimid aus seinem Na-Salz mit konz. Salzsäure in Freiheit gesetzt, das Wasser i. Vak. entfernt, der Rückstand über KOH getrocknet, feingepulvert und mit Aceton extrahiert. Nach Umkristallisieren Schmp. 293°. Ausb. 38 %²⁾. S. Z. ber. 303, gef. 302.

Propan-disulfimid-(1.3) ist in der Reihenfolge Wasser, Aceton, Dimethylformamid abnehmend löslich und in Chloroform, Methanol, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Petroläther praktisch unlöslich. Wie alle Disulfimide²³⁾ reagiert es stark sauer und kann mit wäßrigen Alkalien unter Verwendung von Methylorange titriert werden. Auf diese Weise wurde das K-Salz hergestellt und aus Wasser/Äthanol umkristallisiert.

$\text{KC}_3\text{H}_6\text{NO}_4\text{S}_2$ (223.3) Ber. C 16.13 H 2.71 S 28.71 N 6.27
Gef. C 15.89 H 2.91 S 28.42 N 6.02

²²⁾ F. ASINGER, W. SCHMIDT und F. EBENEDER, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 34 [1942].

²³⁾ B. HELFERICH und H. FLECHSIG, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 532 [1942].

*Glutarsäure-anhydrid*²⁴⁾: 10 g Glutarsäure wurden 4 Stdn. bei 5 Torr unter Rückfluß erhitzt und anschließend in eine Vorlage destilliert. Ausbeute fast quantitativ. Nach Umkristallisation aus absol. Äther Schmp. 56°.

Infrarotspektren: Die in Abbild. 2a–c dargestellten Spektren wurden mit dem „UR 10“ der Firma Carl Zeiss, Jena, mit KBr-, NaCl- und LiF-Optik gemessen. Die übrigen Spektren wurden mit einem von Dr. GEPPERT, Leipzig, erbauten Zweistrahlgerät mit NaCl-Prismen aufgenommen²⁵⁾.

Die Kristallgemische von 500 mg KBr und 2 oder 3 mg Substanz wurden in einer elektrischen Schwingmühle feingepulvert und zu etwa 1 mm starken Tabletten gepreßt. Ein substanzfreier KBr-Preßling wurde zur Kompensation schwacher Fremdbanden benutzt.

²⁴⁾ F. KRAFFT und H. NOERDLINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 817 [1889].

²⁵⁾ G. GEPPERT, Exp. Techn. Phys. **5**, 175 [1957].

HANS PLIENINGER und GUNDA KEILICH

Die Dienol-Benzol-Umlagerung

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 17. Mai 1958)

Die ungesättigten alicyclischen Alkohole II, III, VIII und XI aromatisieren sich unter dem Einfluß von Mineralsäure zu IV, VII, IX und XII. Am Beispiel des Dienols VIII wird nachgewiesen, daß die CCl_3 -Gruppe leichter wandert als die Methylgruppe.

Die spontane Aromatisierung der Prephensäure (I)^{1–3)} zu Phenylbrenztraubensäure veranlaßte uns, an einfacheren Modellen das Verhalten von Cyclohexadienolen zu untersuchen.

Wir reduzierten 1-Methyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) nach MEERWEIN-PONNDORF oder mittels Natriumborhydrids zu dem schön kristallisierten Alkohol II, von dem sich das Benzoat und das *p*-Nitro-benzoat ohne Schwierigkeiten gewinnen ließen. Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid führt in geringerer Ausbeute zum gleichen Produkt. Der zweifach ungesättigte Alkohol ist eine recht beständige Verbindung, die keine charakteristische UV-Absorption aufweist. Gegen alkalische Agenzien ist sie selbst in der Hitze stabil. Auch kurzes Erhitzen über den Schmelzpunkt verändert das Dienol nicht. Es gelang nicht, die Trichlormethylgruppe

¹⁾ U. WEISS, C. GILVARG, E. S. MINGIOLI und B. D. DAVIS, Science [Washington] **119**, 774 [1954].

²⁾ R. L. METZENBERG und H. K. MITCHELL, Arch. Biochem. Biophysics **64**, 51 [1956].

³⁾ S. auch B. D. DAVIS und C. GILVARG in: A Symposium on Amino Acid Metabolism. W. D. McElroy und Glass, Editors, John Hopkins Press Baltimore Md 1955. S. 799 und 812.