

Spektrographische Untersuchungen an Phenol-Schwefelverbindungen.

Von

E. Ziegler und E. Schauenstein

(unter experimenteller Mitarbeit von H. Zima).

Aus dem Institut für organische Chemie und dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 29. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Febr. 1953.)

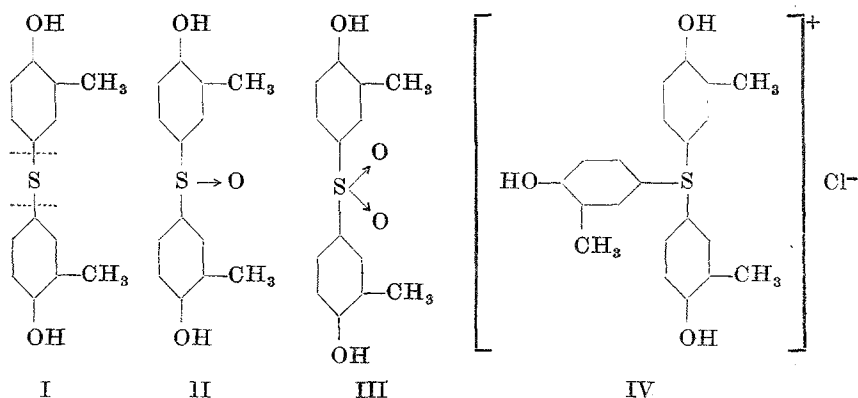
Während 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenylsulfid einer Spaltung durch Diazoniumsalze unterliegt, ist das bei dem entsprechenden Sulfon, dem Sulfoxyd und dem Tri-(oxytoluyl)sulfoniumchlorid nicht der Fall. Diese Erscheinungen werden mit einer Positivierung des Brückenschwefelatoms in den drei letztgenannten Substanzen erklärt. Das spektrale Verhalten dieser drei Stoffe steht mit dieser Interpretierung im Einklang, indem es bei den Phenolatformen den chinoliden Zustand stärker ausgeprägt erkennen läßt, als bei der Phenolatform des Sulfids.

Nach E. Ziegler¹ gelingt eine Eliminierung von Substituenten in Phenol- und Anilinderivaten durch Diazoniumverbindungen nur dann, wenn die durch Kerneffekte bedingte Lockerung der C—C-Bindung (bzw. C—Hg, C—S, C—N) durch solche der β -ständigen Heteroatome einer Seitenkette unterstützt wird. An Stelle der Heteroatome können auch die phenolischen Hydroxyle über den elektronenleitenden aromatischen Kern zur Wirkung kommen, wie dies z. B. am 4,4'-Dioxy-diphenylmethan beweisbar ist. Anders verhält sich gegenüber Kupplungskomponenten das 4,4'-Dioxybenzophenon. Es wird nämlich unter keinen Umständen gespalten und eine Kernkupplung² ist nur, wie neuere Untersuchungen ergaben, in Gegenwart der zum Lösen unbedingt not-

¹ Österr. Chem.-Ztg. 53, 31 (1952).

² G. Snatzke, Diss. Univ. Graz (1952).

wendigen Natronlaugemenge möglich. Aus den Messungen der ultravioletten Absorptionsspektren³ ist zu ersehen, daß die π -Elektronen der Carbonylgruppe mit jenen des aromatischen Kernes ein gemeinsames Resonanzsystem bilden. Ähnliche Erscheinungen können auch an den Schwefelverbindungen I bis IV⁴ beobachtet werden.



Während das 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenylsulfid (I) leicht durch die Wirkung des Benzoldiazoniumchlorids im angedeuteten Sinne zerfällt, verhalten sich das Sulfoxyd II, das Sulfon III und das Tris-(oxytoluyl)sulfoniumchlorid (IV) diesem Reagens gegenüber indifferent. Diese Tatsache konnte seinerzeit mit der Positivierung des Brückenschwefelatoms bei II, III und IV erklärt werden. Im Falle des Sulfids I hingegen scheint für das Eintreten einer Spaltungsreaktion die Möglichkeit einer ungestörten Wechselwirkung der Effekte beider Kerne über das Brückenatom hinweg gegeben zu sein. Um die auf präparativem Wege gewonnenen Aussagen zu erhärten, wurden die UV-Absorptionsspektren der Verbindungen I bis IV untersucht.

Die aromatischen Schwefelkörper I, II und III zeigen, in Alkohol gelöst, sämtlich ein Hauptmaximum in der Gegend von 3800 bis 4000 μ '. Eine eindeutige Zuordnung ist hier nicht ohne weiteres möglich, doch legt die Tatsache, daß alle drei Maxima im alkalischen Medium an Intensität zunehmen und nach rot wandern, die begründete Annahme nahe, daß es sich um Anregungen der aromatischen Kerne handelt. Diese Deutung wird ferner überzeugend gestützt durch das Spektrum von Diphenylsulfid⁵ bzw. des Dibenzyläthers⁶.

³ E. Schauenstein und E. Ziegler, Mh. Chem. 83, 95 (1952).

⁴ E. Ziegler und G. Zigeuner, Mh. Chem. 82, 238 (1951).

⁵ H. Ley und B. Arends, Z. wiss. Phot., Abt. B 38, 13, 96 (1939).

⁶ E. Mayer-Pietsch, H. Duftschmied-Hinrichs und E. Kasperek, Z. Elektrochem., Abt. B 49, 368 (1943).

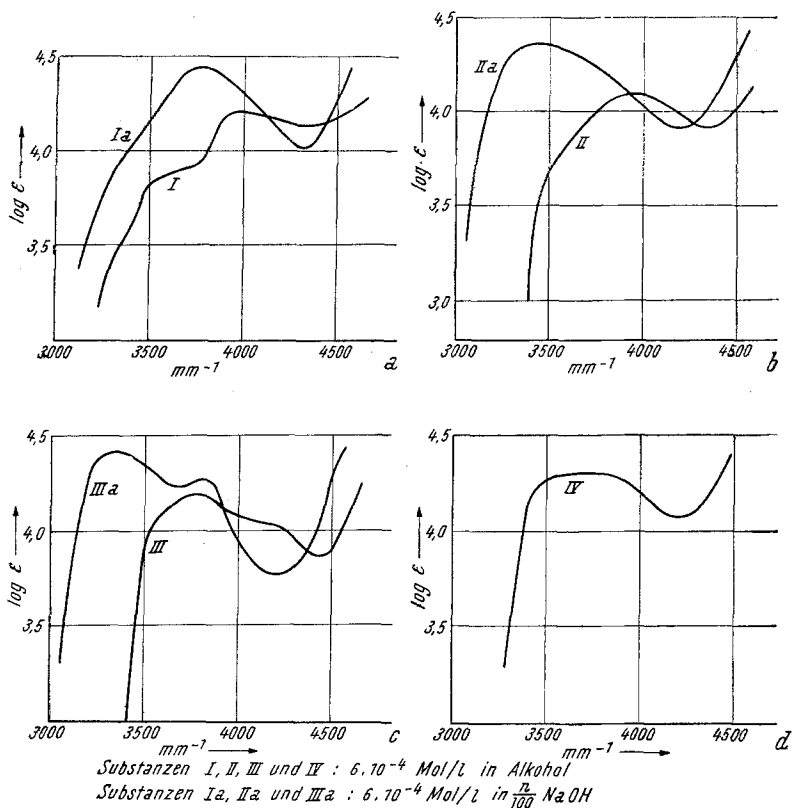


Abb. 1.

Ein Vergleich der Extinktionshöhen der Substanz I, II und III ergibt im wesentlichen die gleiche Extinktion. Anders dagegen verhält sich die Wellenzahl des Maximums, die sich mit jeder Oxydationsstufe stetig, wie Tabelle 1 in Spalte 3 zeigt, bathochrom verschiebt. Daraus läßt sich eine mit steigendem Oxydationszustand zunehmende Anregbarkeit der dem Maximum zugrunde liegenden π -Elektronenübergänge ableiten. Das Gleiche gilt auch für die Spektren der Phenolatformen von I, II und III, deren Extinktionskoeffizienten ebenfalls um wenig mehr, als die Fehlergrenze ausmacht, voneinander

Tabelle 1.

Subst.	$\log \epsilon_{\max}$	ν'_{\max}	$\Delta \nu'_{\max}$
I	4,21	3975	195
Ia	4,44	3780	
II	4,10	3950	510
IIa	4,37	3440	
III	4,20	3800	450
IIIa	4,43	3350	

differieren, während die Maxima wieder nach längeren Wellen rücken. Man entnimmt der Spalte 4 von Tabelle 1, daß sich der bathochrome Effekt der steigenden Oxydationsstufe bei den Phenolatformen wesentlich stärker ausprägt, das heißt, daß die Resonanzsysteme der Phenolatformen von Sulfoxyd und Sulfon erheblich leichter anregbar sind als bei den Phenolformen. Den kleinsten Frequenzunterschied zwischen Phenol- und Phenolatform zeigt demnach das Sulfid, während die beiden Oxydationsstufen untereinander etwa gleiche, im Vergleich zu I aber wesentlich stärkere Verschiebungseffekte ergeben (Tabelle 1).

Bedenkt man nun, daß einerseits die chinoid Form durchwegs langwelliger und intensiver absorbiert als die benzoide Form⁷, so kommt man zu der Auffassung, daß in den Phenolatformen des Sulfoxyds und Sulfons die chinolide Form wesentlich stärker zum Ausdruck kommt als beim Sulfid. Dieses Verhalten entspricht auch insofern den Erwartungen, als die polare Wirkung der SO- bzw. SO₂-Gruppe in den Phenolatformen den chinoliden Zustand sicherlich begünstigen wird. Bemerkenswert ist ferner die Tatsache, daß im Phenolatspektrum des Sulfons das dem Phenolzustand entsprechende Maximum bei 3820 ν' noch deutlich in Erscheinung tritt. Dies läßt darauf schließen, daß nur der eine der beiden aromatischen Ringe jeweils chinolide Struktur annehmen kann. Ob dieser Effekt auch beim Sulfoxyd auftritt, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, doch macht es die auffallende Unsymmetrie der Kurve *II a* immerhin recht wahrscheinlich.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß beim Vergleich der Absorptionsspektren der Phenolatformen des Sulfids, Sulfoxyds und Sulfons im Falle der beiden oxydierten Stufen auf Grund einer erheblich stärkeren Ausprägung des chinoliden Zustandes auf eine polare Wirkung der SO-Gruppe geschlossen werden darf, was mit den chemischen Eigenschaften der drei Substanzen sehr gut im Einklang steht. Das Spektrum von IV deckt sich in der Wellenzahl genau mit dem von III. Dieses Verhalten entspricht durchaus den Erwartungen, da ja die Positivierung des Brückenschwefelatoms vom Sulfoxyd über das Sulfon zum Sulfoniumchlorid zunimmt. Im letzten Falle ist der Schwefel 3-bändig mit einer echten positiven Ladung, an die das Chlor als Ion gebunden ist.

Die hier mitgeteilten Ergebnisse stehen mit den seinerzeit bei 4,4'-Dioxybenzophenon erhobenen Befunden³ in guter Übereinstimmung.

Wir sind der Rockefeller Foundation für die Beschaffung einer Apparatur zur Messung der Absorptionsspektren zu Dank verpflichtet.

⁷ P. Grossmann, Z. physik. Chem., Abt. A **109**, 304 (1924). — A. Saint-Maxen und E. Dureuil, C. r. Acad. Sci. Paris **197**, 1411 (1933). — E. Schauenstein, Mh. Chem. **79**, 487 (1948).