

zum Sieden, so wird sie gelbbraun; Silbernitrat erzeugt eine weiße, milchige Trübung, die sich später zu einem Niederschlag verdichtet; Kupfersulfat gibt keine Fällung.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Harnstoff leicht und ohne Färbung auf; fügt man geringe Mengen oxydierend wirkender Substanzen, wie Kaliumbichromat, Eisenchlorid oder Natriumnitrit hinzu, so färbt sich die Säure vorübergehend schmutzigrün.

0.1343 g Sbst.: 0.3019 g CO<sub>2</sub>, 0.0560 g H<sub>2</sub>O. — 0.0930 g Sbst.: 22.7 ccm N (19°, 730 mm).

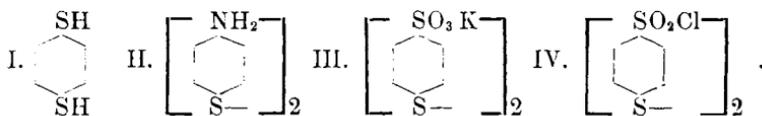
C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>5</sub>. Ber. C 61.66, H 4.35, N 27.67.  
Gef. » 61.31, » 4.63, » 27.41.

#### 405. Th. Zincke und W. Frohneberg: Über Dithiohydrochinon<sup>1)</sup>.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 10. Juli 1909.)

Das Dithiohydrochinon (I) ist zuerst von Körner und Monselise<sup>2)</sup> durch Reduktion von *p*-Benzoldisulfochlorid dargestellt worden; später erhielt es Leuckart<sup>3)</sup> aus der Diazoverbindung des *p*-Amidophenyl-disulfids (II) durch Behandeln mit xanthogensaurem Kalium und Verseifen des entstandenen Produkts mit alkoholischen Kali. Diese eigenartige Bildungsweise erklärt sich leicht; die beim Verseifen des Xanthogenats entstehende Verbindung, HS·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·S·S·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SH, wird durch das abgespaltene sulfokohlensäure Kalium bezw. durch Schwefelkalium reduziert:



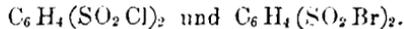
Ungleich leichter als nach den obigen Methoden läßt sich das Dithiohydrochinon mit Hilfe der Leuckartschen Xanthogenreaktion aus Diazobenzolsulfosäure darstellen. Das Xanthogenat wird zunächst in das von Walter<sup>4)</sup> beschriebene Kaliumsalz (III) und weiter in das Chlorid (IV) übergeführt und dieses reduziert (vergl. experiment. Teil).

<sup>1)</sup> Dissertation Marburg 1909.    <sup>2)</sup> Gazz. chim. Ital. **6**, 141.

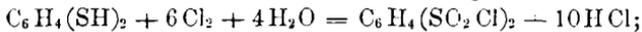
<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **41**, 206.

<sup>4)</sup> Chem. Zentralbl. **1895**, II, 495.

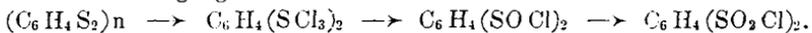
Das Dithiohydrochinon gibt wie das Hydrochinon eine Diacetylverbindung, läßt sich aber nicht in Thiochinon überführen. Bei allen Oxydationsversuchen erhielten wir ein hochmolekulares Disulfid,  $(C_6H_4S_2)_n$ . Sehr eigenartig ist das Verhalten des Dithiohydrochinons gegen Chlor oder Brom in Eisessiglösung; als Endprodukt entsteht in guter Ausbeute Benzol-disulfocchlorid bzw. Disulfobromid<sup>1)</sup>



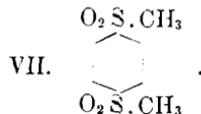
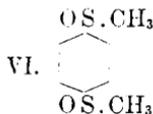
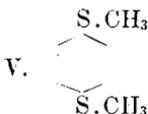
Die Reaktion läßt sich durch die Gleichung ausdrücken:



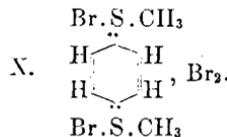
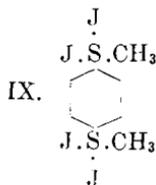
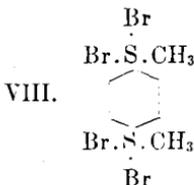
ihr Verlauf dürfte aber ein komplizierter sein. Zunächst entsteht jedenfalls das polymere Disulfid, welches sich aber sofort unter Aufnahme von Chlor spaltet und in ein Chlorid übergeht, aus dem dann durch Einwirkung von Wasser ein Sulfinchlorid und weiter durch Oxydation das Sulfochlorid sich bildet. Die folgenden Formeln deuten diese Übergänge an:



Leicht läßt sich das Dithiohydrochinon mit Hilfe von Methylsulfat oder von Jodmethyl methylieren und in Phenylen-1.4-dimethylsulfid (V) überführen. Die Darstellung einer Sulfoniumverbindung ist dagegen nicht gelungen. Durch Oxydation geht das Dimethylsulfid in das zugehörige Disulfoxyd (VI) bzw. in das Disulfon (VII) über:



Sehr leicht verbindet sich das Dimethylsulfid (V) auch mit Brom und mit Jod; es werden 4 Atome Halogen aufgenommen, welche sich an den Schwefel anlagern, wie es durch Formel VIII und IX zum Ausdruck gebracht wird:



<sup>1)</sup> Ganz ebenso verhält sich das *p*-Thiokresol,  $C_6H_4(CH_3)SH$ ; wird es in Eisessiglösung mit genügend Brom behandelt und der Eisessig dann abdunsten gelassen, so erhält man *p*-Toluolsulfobromid vom Schmp. 93–94°. Die Ausbeute beträgt 60–65 % der berechneten. (W. Glahn, Dissert. Marburg 1908.)

Das Bromderivat existiert in zwei verschiedenen Formen, die in einander übergeführt werden können: in dunkelroten Nadeln (Schmp. 87—90°) und in fast schwarzen, dicken Prismen (Schmp. 107—109°). Das Verhalten beider Modifikationen ist das gleiche, so daß es sich hier wohl nur um einen Fall von physikalischer Isomerie handelt. Anderenfalls könnte man für die dunkle Form an eine chinoide Konstitution denken und Formel X für sie in Betracht ziehen.

In sehr eigenartiger Weise verhält sich das Tetrabromid (VIII) gegen Wasser: beim Aufbewahren an der Luft zieht es rasch Feuchtigkeit an und zerfließt schließlich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche Bromwasserstoff und das oben erwähnte Disulfoxyd (VI) enthält. Die Reaktion läßt sich also durch die Gleichung:



ausdrücken; als primäres Produkt wird die Verbindung  $C_6H_4(HO.S.OH.CH_3)_2$  auftreten. Die gleiche Zersetzung tritt natürlich auch beim Zusammenbringen des Bromids mit Wasser ein, es geht sofort farblos in Lösung; man kann auf diese Weise das Disulfoxyd sehr bequem darstellen.

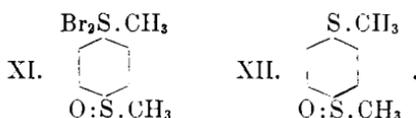
Die Reaktion ist umkehrbar; wird die farblose wäßrige Lösung des Tetrabromids im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure verdunstet, so erhält man einen braunroten Rückstand, der im wesentlichen aus dem Tetrabromid besteht. Das Disulfoxyd verhält sich also wie eine schwache Base, das Tetrabromid kann als das Bromwasserstoffsalz des Oxyds bezw. des oben formulierten Hydroxyds angesehen werden, auffallend ist aber die intensive Farbe, welche mehr für eine Art Perbromid sprechen würde. Beim Erhitzen verhält es sich auch wie ein solches, es spaltet Brom ab unter Rückbildung des Disulfoxyds; dieselbe Zersetzung tritt beim Aufbewahren im Vakuum ein, sowie beim Behandeln mit 33-proz. Kalilauge<sup>1)</sup>.

Eine glatte Umwandlung des Disulfoxyds in das Tetrabromid läßt sich durch Einleiten von Bromwasserstoff in die Chloroformlösung des Oxyds erreichen; man erhält ein sehr reines Produkt (vergl. den experiment. Teil). Hierbei entsteht aber zunächst ein Dibromid (XI), welches gelbe Nadeln bildet, ebenfalls rasch Wasser anzieht und dabei wieder in das Disulfoxyd übergeht<sup>2)</sup>. Mit Hilfe

<sup>1)</sup> Ähnliche Beobachtungen hat Pummerer bei der Phenylthioglykolsäure bezw. der Phenylsulfoxyssäure gemacht (diese Berichte **42**, 2275 u. 2282 [1909]); es wird sich also wohl um allgemein gültige Reaktionen der Alkyl- und Arylsulfide sowie der Sulfoxyde handeln.

<sup>2)</sup> Auch mit Chlorwasserstoff bildet das Disulfoxyd eine Verbindung, welche sich als gelbe krystallinische Masse beim Einleiten von Salzsäuregas in die Chloroformlösung des Disulfoxyds abscheidet; sie ist aber sehr unbeständig.

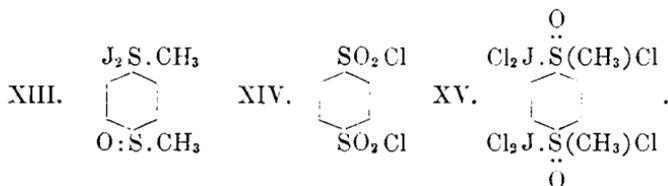
von Silber kann dem Dibromid Brom entzogen werden; es entsteht das Semisulfoxyd (XII)



Das Dibromid (XI) entsteht auch, wenn äquivalente Mengen des Tetrabromids (VIII) und des Disulfoxyds (VI) in Chloroformlösung auf einander wirken; es findet Austausch von Brom gegen Sauerstoff statt.

Im Gegensatz zu der Tetrabromverbindung ist das Tetrajodid (IX) sehr beständig; es ist nicht zerfließlich und läßt sich durch Wasser nicht in das Disulfoxyd überführen. Leicht verliert es Jod und geht wieder in das Dimethylsulfid (V) über (vergl. den experiment. Teil).

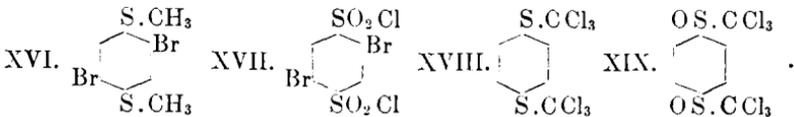
Wie das Tetrabromid, so kann auch das Tetrajodid aus dem Disulfoxyd dargestellt werden; man löst Jodwasserstoff in der Kälte auf das Sulfoxyd einwirken, je nach den Bedingungen erhält man dann das Tetrajodid oder ein Dijodid (XIII), welches dem Dibromid (XI) entspricht und wie dieses in das Semisulfoxyd (XII) übergeführt werden kann.



Mit Chlor reagiert das Tetrajodid je nach dem Lösungsmittel sehr verschieden; in Eisessig geht es in Benzoldisulfochlorid (XIV) über, in Chloroform liefert es eine komplizierte Verbindung, welche vielleicht der Formel XV entspricht; mit Methylalkohol gibt sie das Disulfon (VII).

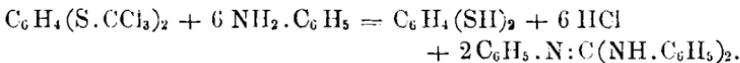
Auch ein Bromsubstitutionsprodukt des Dimethyldithiohydrochinons (V) haben wir darstellen können; es entspricht jedenfalls der Formel XVI und entsteht, wenn Brom in der Wärme auf das Dimethylsulfid in Eisessiglösung einwirkt. Daß die Bromatome sich im Benzolkern befinden, erkennt man daran, daß das Jodadditionsprodukt der Verbindung beim Chlorieren in Eisessiglösung in ein Dibrombenzoldisulfochlorid (XVII) übergeht. Dieses Sulfo-

chlorid dürfte identisch sein mit dem Chlorid der von Borns<sup>1)</sup> dargestellten Disulfosäure, für welche die Stellung der beiden Sulfo-  
gruppen noch nicht ermittelt war. Wir fanden den Schmelzpunkt zu  
165°, während Borns 161° angibt.



In ganz anderer und sehr eigenartiger Weise verläuft die Einwirkung von Chlor auf das Phenylen-1.4-dimethylsulfid (V): eine Addition findet nicht statt, das Chlor tritt vielmehr in die Seitenketten ein, sämtliche Wasserstoffatome werden ersetzt, man erhält ein Hexachlorid von der Formel XVIII.

Die Richtigkeit dieser Formel ergibt sich aus dem Verhalten der Chlorverbindung. Beim Behandeln mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung bildet sich das Dimethylsulfid zurück; gleichzeitig entsteht aber auch Dithiohydrochinon, wobei die Seitenketten wohl in Form von Chloroform abgespalten werden. Direkt beweisend für die Formel XVIII ist das Verhalten der Verbindung gegen Anilin. Hierbei entsteht Dithiohydrochinon und *symm.*-Triphenylguanidin, entsprechend der Gleichung:



Charakteristisch ist auch das Verhalten gegen alkoholisches Kali, es entsteht Dithiohydrochinon; wahrscheinlich gehen die  $\text{CCl}_3$ -Gruppen zunächst in Carboxylgruppen über und dann treten  $2\text{CO}_2$  aus.

Die Bildung der Hexachlorverbindung erfolgt augenscheinlich ohne Zwischenprodukte; es tritt sofort Substitution ein. Als Lösungsmittel dient Chloroform oder Eisessig, doch muß dieser ausreichend wasserfrei sein. Bei Anwesenheit von etwas Wasser findet zunächst Oxydation und Bildung des Disulfoxyds (VI), das dann seinerseits in ein Hexachlorderivat übergeht. Wird dem Eisessig mehr Wasser (20%) zugesetzt, so bildet sich beim Chlorieren das Disulfon (VII), welches aber kein Chlor aufnimmt.

Das Hexachlordisulfoxyd (XIX) kann auch durch Chlorieren des Disulfoxyds, sowie durch Oxydation des Hexachlordimethylsulfids (XVIII) mit Wasserstoffsperoxyd gewonnen werden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **187**, 366 [1877].

## Experimenteller Teil.

## Diphenyldisulfid-4,4'-disulfonsäurechlorid,



Aus dem entsprechenden Kaliumsalz<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid dargestellt. 100 g gut getrocknetes und fein gepulvertes Kaliumsalz werden in einer Porzellanschale mit 50 ccm Phosphoroxychlorid sorgfältig vermischt und dann ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; man bedeckt die Schale dabei zweckmäßig mit einem Trichter. Die Reaktion tritt langsam ein, geht aber ganz zu Ende und man erhält schließlich ein staubtrocknes Produkt, das man unter häufigem Umrühren 8—10 Stunden mit kaltem Wasser in Berührung läßt, dann abfiltriert, trocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 80—85 % der berechneten.

Das Chlorid krystallisiert in großen, würfelförmigen Krystallen vom Schmp. 142°; in Äther, Benzol und Eisessig ist es leicht löslich; viel weniger löst es sich in Benzin, sowie in Methyl- und Äthylalkohol.

0.1580 g Stbst.: 0.3540 g BaSO<sub>4</sub>, 0.1095 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>S<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. S 30.89, Cl 17.08.

Gef. » 30.76. » 17.13.

<sup>1)</sup> Zur Darstellung dieses bereits von Walter (Chem. Zentralbl. 1895, II, 495) beschriebenen Salzes diazotiert man 100 g sulfanilsaures Natrium, rührt die entstandene Diazobenzolsulfosäure mit etwas Wasser an und läßt eine Lösung von 60 g äthylxanthogensaurem Kalium in 500 ccm Wasser langsam zufließen. Nach kurzer Zeit tritt unter starker Erwärmung lebhafte Stickstoffentwicklung ein und die Flüssigkeit färbt sich unter Abscheidung eines öligen Nebenproduktes braunrot. Ist die Lösung nicht völlig klar, so erwärmt man noch einige Minuten und trennt dann vom Öl.

Die Zersetzung der so erhaltenen Xanthogenverbindung: KO<sub>3</sub>S·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·S·C:S(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) kann nach unseren Erfahrungen sowohl mit Salzsäure, als auch mit Kalilauge durchgeführt werden. Walter gibt dagegen an, daß man mit Alkali vorzugsweise die Verbindung KO<sub>3</sub>S·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> erhalte.

Die vom Öl getrennte Xanthogenatlösung wird mit 100 ccm einer 50-prozentigen Kalilauge versetzt, wodurch die Farbe sofort in gelb oder gelblichweiß umschlägt. Man erwärmt kurze Zeit, setzt unter Umrühren solange konzentrierte Salzsäure zu, als noch Gasentwicklung stattfindet und dampft dann zur Krystallisation ein. Man erhält die Disulfidverbindung, da das zunächst entstehende Mercaptan sich rasch oxydiert.

Das neben dem Xanthogenat entstehende Öl ist dithiokohlensaures Äthylen,  $\text{SC} \left\langle \overset{\text{O}}{\text{S}} \right\rangle \text{C}_2\text{H}_5$ , welches durch Oxydation der Äthylxanthogensäure entstanden sein kann. Es wurde fest und gab, aus Methylalkohol krystallisiert, große, bei 32° schmelzende Tafeln, die in allen Eigenschaften mit einem zum Vergleich dargestellten Präparat übereinstimmten. (Anu. d. Chem. 126, 269; Chem. Zentralbl. 1898 [2], 232.)

Beim Erhitzen mit Anilin geht das Chlorid in das Dianilid:



über, welches aus Methylalkohol in schönen, weißen Nadeln vom Schmp. 189—190° krystallisiert. In Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol ist es schwer löslich, in Benzol fast unlöslich.

0.1651 g Sbst.: 7.1 ccm N (11°, 742.5 mm).

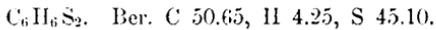


#### Dithio-hydrochinon (Formel I).

10 g Diphenyldisulfid-disulfosäurechlorid werden mit 30 g Zinkstaub gut verrieben, 100 ccm Alkohol zugesetzt und das Gemisch auf dem Wasserbad erhitzt. Man läßt dann langsam 20 ccm konzentrierte Salzsäure zufließen. Die Reduktion verläuft rasch, sie ist beendet, sobald eine abgedunstete Probe sich klar in Alkali löst. Man gießt dann die alkoholische Lösung vom Zinkstaub ab und zieht diesen noch zweimal mit heißem Alkohol und etwas Salzsäure aus. Die alkoholischen Lösungen werden mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt, einige Stunden stehen gelassen und das ausgeschiedene Mercaptan abgesaugt. Zur Reinigung löst man zunächst in Alkali und krystallisiert dann aus schwach verdünntem Alkohol um. Die Ausbeute beträgt 70—75 % der berechneten.

Das Dithio-hydrochinon krystallisiert in glänzenden, sechsseitigen Blättchen vom Schmp. 98° von eigenartigem, in Verdünnung nicht unangenehmem Geruch. In Alkohol, Eisessig, Benzol ist es leicht löslich, weniger in Benzin.

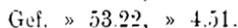
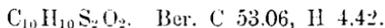
0.1754 g Sbst.: 0.3267 g CO<sub>2</sub>, 0.0666 g H<sub>2</sub>O. — 0.1449 g Sbst.: 0.4738 g BaSO<sub>4</sub>.



Die verschiedensten Oxydationsmittel: Luftsauerstoff und Ferricyankalium in alkalischer Lösung, Eisenchlorid und Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung, konzentrierte Schwefelsäure, sowie Salpetersäure greifen das Dithiohydrochinon leicht an. In allen Fällen entsteht ein gelber, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum löslicher amorpher Körper, wahrscheinlich ein polymeres Sulfid: (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. Auch bei der Einwirkung von Chlor oder Brom, die schließlich zum Sulfosäurechlorid bzw. Bromid führt, entsteht zunächst dieses Sulfid.

Diäcetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Benzin unkrystallisiert. Weiße, bei 126° schmelzende Tafeln, in Eisessig, Alkohol und Benzol leicht, in Benzin schwerer löslich.

0.1912 g Sbst.: 0.3731 g CO<sub>2</sub>, 0.0771 g H<sub>2</sub>O.



Einwirkung von Chlor. Überführung in *p*-Benzol-disulfosäurechlorid. Das Dithiohydrochinon wird in 10 Teilen Eisessig gelöst und die Lösung, ohne zu kühlen, mit Chlor gesättigt. Anfangs scheidet sich gelbes, polymeres Sulfid ab, das aber bald wieder in Lösung geht. Die Lösung bleibt einige Stunden stehen, dann läßt man den Eisessig abdunsten, preßt den krystallinischen Rückstand ab und krystallisiert aus Chloroform um. Farblose Nadeln vom Schmp. 138°, leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol.

0.1772 g Subst.: 0.1695 g CO<sub>2</sub>, 0.0245 g H<sub>2</sub>O. -- 0.1952 g Subst.: 0.2028 g AgCl, 0.3349 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 26.18, H 1.46, S 23.31, Cl 25.78.

Gef. » 26.09, » 1.54, » 23.55, » 25.69.

Die Verbindung ist jedenfalls identisch mit der von Körner und Monselise aus Benzoldisulfosäure dargestellten, für welche 131° als Schmelzpunkt angegeben wird<sup>1)</sup>.

*p*-Benzol-disulfosäure-anilid. In üblicher Weise durch Erwärmen des Chlorids mit Anilin dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt. Farblose, gut ausgebildete Tafelchen vom Schmp. 248°, in Eisessig, Benzol, Chloroform wenig löslich, etwas leichter in Methyl- und Äthylalkohol.

0.1746 g Subst.: 10 ccm N (11°, 756 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 7.23. Gef. N 7.33.

Einwirkung von Brom. Überführung in *p*-Benzol-disulfosäurebromid. Man löst Dithiohydrochinon in 5 Tln. Eisessig und setzt allmählich etwas mehr als die berechnete Menge von Brom (6 Mol.), gelöst in dem 4-fachen Volumen Eisessig, hinzu. Es scheidet sich zunächst ein gelber Niederschlag aus, der aber bald wieder in Lösung geht. Man läßt einige Stunden stehen und dunstet dann den Eisessig ab; der krystallinische Rückstand wird abgepreßt und aus Benzin umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 148°. Leicht löslich in warmem Eisessig, Alkohol und Benzol, weniger in Benzin.

0.1447 g Subst.: 0.1498 g AgBr, 0.1881 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 43.94, S 17.62.

Gef. » 44.01, » 17.84.

#### Phenylen-1,4-di-methylsulfid (Formel V).

Durch Einwirkung von Jodmethyl oder Dimethylsulfat auf die alkalische Lösung des Dithiohydrochinons darstellbar.

Man löst 10 g Dithiohydrochinon in 50 ccm Methylalkohol, setzt 64 g einer 5-prozentigen Lösung von Natrium in Methylalkohol hinzu, kühlt mit kaltem Wasser und läßt langsam 20 g Jodmethyl zufließen. Die Reaktion

<sup>1)</sup> Gaz. chim. 6, 141 [1876].

tritt rasch ein und etwas Sulfid scheidet sich ab. Das überschüssige Jodmethyl und ein Teil des Methylalkohols wird abdunsten gelassen, mit Wasser gefällt und aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Einfacher ist die Darstellung mit Dimethylsulfat. Man löst 10 g Dithi hydrochinon in 40 ccm Alkali ( $\frac{2}{1}$ -n.) und setzt unter Umschütteln 10 g Dimethylsulfat zu. Das Sulfid scheidet sich sofort aus, die Ausbeute ist sehr gut.

Das Phenylen-dimethylsulfid krystallisiert in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp.  $85^{\circ}$ ; der Geruch ist eigenartig, nicht unangenehm. In Methylalkohol, Benzol, Eisessig ist es leicht löslich, etwas weniger in Methylalkohol und in Benzin.

0.1696 g Sbst.: 0.3495 g  $\text{CO}_2$ , 0.089 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1503 g Sbst.: 0.4129 g  $\text{BaSO}_4$

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}_2$ . Ber. C 56.41, H 5.92, S 37.67.  
Gef. » 56.20, » 5.87, » 37.72.

Das Dimethylsulfid addiert leicht Brom und Jod, mit Brom entsteht in der Wärme auch ein Substitutionsprodukt, Jodmethyl wird nicht addiert, Salpetersäure oxydiert zum Sulfoxyd bezw. Sulfon. Chlor wirkt in Chloroformlösung substituierend auf die Methylgruppen ein, alle Wasserstoffatome werden ersetzt. Auch in Eisessiglösung kann sich dieses Hexachlorid (XVIII) bilden, doch tritt hier leicht durch Vorhandensein von Wasser Oxydation zum Sulfoxyd ein und man erhält das Hexachlor-disulfoxyd (XIX); ist genügend Wasser vorhanden, so entsteht das Disulfon (VII). (Vergl. auch die Einleitung.)

#### Phenylen-1.4-di-methylsulfoxyd (Formel VI).

Läßt sich sehr leicht aus dem Tetrabromid des Dimethylsulfids durch Einwirkung von verdünntem Alkali darstellen. Das Tetrabromid wird in überschüssiges 5-prozentiges Alkali eingetragen, die rote Farbe verschwindet sofort und es geht farblos in Lösung. Man schüttelt wiederholt mit Chloroform aus, läßt abdunsten und krystallisiert aus absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Äther um. Die Ausbeute kommt der berechneten sehr nahe.

Weniger gute Resultate ergab die Oxydation des Dimethylsulfids mit Salpetersäure. Man wendet 10 Tl. verdünnte Säure ( $\frac{2}{1}$ -n.) an, läßt die Reaktion zunächst in der Kälte vor sich gehen, erwärmt dann im Wasserbad und dampft schließlich bis zur Abscheidung des Sulfoxyds ab. Nach dem Auspressen wird wie oben umkrystallisiert.

Das Disulfoxyd krystallisiert in großen, farblosen, rhombischen Tafeln oder derben Nadeln vom Schmp.  $188^{\circ}$ . In Wasser und in Chloroform ist es sehr leicht löslich, leicht löslich auch in Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol und Äther.

0.1682 g Sbst.: 0.2940 g CO<sub>2</sub>, 0.0777 g H<sub>2</sub>O. — 0.1512 g Sbst.: 0.3490 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 47.48, H 4.97, S 31.72.

Gef. » 47.67, » 5.16, » 31.69.

Mit Quecksilberchlorid bildet das Disulfoxyd eine charakteristische Doppelverbindung; mit den Chloriden des Eisens, Kupfers, Platins und Zinns konnten dagegen keine Verbindungen erhalten werden. Beim Erwärmen mit verdünntem Jodwasserstoff tritt Reduktion ein, es entsteht das Dimethylsulfid, konzentrierte Jodwasserstoffsäure führt dagegen in ein Dijodid bzw. in ein Tetrajodid über; es werden ein bzw. zwei Atome Sauerstoff gegen Jod ausgetauscht. In gleicher Weise reagiert Bromwasserstoff, man erhält ein Dibromid und ein Tetrabromid. (Vergl. die Einleitung und unten).

Quecksilberchloridverbindung, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(SCH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>HgCl<sub>2</sub>. Man versetzt eine wäßrige Lösung des Sulfoxyds mit überschüssiger Quecksilberchloridlösung, läßt unter häufigem Rühren einige Zeit stehen und krystallisiert den abgetrennten Niederschlag aus heißem Wasser um. Schöne, weiße Nadeln vom Schmp. 220°, in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heißem, sowie in Eisessig und in Alkohol.

0.1900 g Sbst.: 0.1168 g AgCl, 0.1900 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1600 g Sbst.: 0.0788 g HgS.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>HgCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 14.98, S 13.54, Hg 42.32.

Gef. » 15.20, » 13.73, » 42.45.

#### Phenylen-1.4-di-methylsulfon (Formel VII).

Man erwärmt das Dimethylsulfid mit 10 Tln. verdünnter Salpetersäure ( $\frac{2}{1}$ -n.) setzt, wenn die Reaktion nachläßt, 3—4 Tle. Salzsäure ( $\frac{2}{1}$ -n.) zu, erhitzt noch kurze Zeit und läßt erkalten. Das abgetrennte Disulfon wird durch Umkrystallisieren aus schwach verdünntem Eisessig gereinigt. Ganz leicht läßt es sich auch durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung des Dimethylsulfids in 80-prozentiger Essigsäure darstellen.

Das Disulfon krystallisiert in farblosen, derben, rhombischen Tafeln vom Schmp. 258—260°. In Wasser ist es kaum löslich, in Alkohol und Benzol schwer löslich, in Eisessig ziemlich löslich.

0.1366 g Sbst.: 0.2046 g CO<sub>2</sub>, 0.055 g H<sub>2</sub>O. — 0.1796 g Sbst.: 0.3577 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 41.00, H 4.30, S 27.38.

Gef. » 40.75, » 4.50, » 27.35.

#### Phenylen-1-sulfmethyl-4-methylsulfoxyd (Formel XII).

Das Dibromid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(SBr<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(SOCH<sub>3</sub>), wird nach kurzem Trocknen mit überschüssigem, feinverteiltem Silber gut verrieben und das Gemisch, sobald die gelbe Farbe des Dibromids verschwunden ist,

wiederholt mit heißem Wasser ausgezogen, zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist gut.

Die Verbindung krystallisiert in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 102°, in Wasser und in Alkohol ist sie leicht löslich, schwerer in Benzol.

0.1450 g Sbst.: 0.2745 g CO<sub>2</sub>, 0.0687 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>O. Ber. C 51.56, H 5.41.

Gef. » 51.63, » 5.30.

Mit Quecksilberchlorid gibt das Monosulfoxyd eine in schönen, langen Nadeln krystallisierende Doppelverbindung.

#### Phenylen-1.4-di-methylsulfid-tetrabromid (Formel VIII).

Existiert in zwei Formen und kann aus dem Disulfoxyd (VI) durch Einwirkung von Bromwasserstoff, aus dem Dimethylsulfid (V) durch Addition von Brom erhalten werden. Man löst das Disulfoxyd in 20 Tln. Chloroform und leitet bis zur Sättigung Bromwasserstoff ein; das Tetrabromid scheidet sich in langen, dunkelroten Nadeln aus, welche nach dem Auswaschen mit wasserfreiem Äther rasch im Vakuum getrocknet werden müssen. Die so erhaltene Verbindung ist sehr rein. Oder man löst das Dimethylsulfid in 10 Tln. Chloroform und setzt eine Lösung von 2 Tln. Brom in 10 Tln. Chloroform hinzu. Die Ausscheidung der roten Nadeln beginnt bald; man läßt einige Zeit stehen und verfährt wie oben.

Das Tetrabromid bildet, auf diese Weise dargestellt, dunkelrote Nadeln, welche bei 87—90° unter Bromabspaltung schmelzen; aus Benzol oder Chloroform läßt es sich umkrystallisieren.

Zur Analyse wurde kurze Zeit im Vakuum getrocknet: I und II aus Sulfoxyd, III aus Sulfid dargestellt.

I. 0.1976 g Sbst.: 0.1406 g CO<sub>2</sub>, 0.0404 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1550 g Sbst.: 0.2374 g AgBr, 0.1496 g BaSO<sub>4</sub>. — III. 0.1705 g Sbst.: 13.88 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. C 19.59, H 2.05, S 13.09, Br 65.27.

Gef. » 19.41, » 2.28, » 13.25, » 65.18, 65.11.

Beim Liegen an der Luft ziehen die roten Nadeln des Tetrabromids rasch Feuchtigkeit an und zerfließen zu einem, farblosem, saurem Sirup; es ist Zersetzung eingetreten, die Lösung enthält Bromwasserstoff und das oben beschriebene Disulfoxyd, welches mit Chloroform ausgeschüttelt werden kann. Läßt man die farblose, saure Lösung im Vakuum verdunsten, so wird das Tetrabromid zurückgebildet. Ein so erhaltener braunroter Rückstand ergab 57.27 Br, während sich für das Tetrabromid 65.27 Br berechnen.

Mit Quecksilberchlorid entsteht in der sauren Lösung ein weißer, krystallinischer Niederschlag: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(SOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HgBr<sub>2</sub>, er entspricht der

beim Disulfoxyd beschriebenen Chlorverbindung. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man große Nadeln vom Schmp. 225°.

Die Zersetzung in Bromwasserstoff und Disulfoxyd tritt rasch auch beim Behandeln des Tetrabromids mit Wasser oder stark verdünntem Alkali ein (vergl. Disulfoxyd). Starkes Alkali (33 %) führt dagegen keine hydrolytische Spaltung herbei; es wird einfach Brom entzogen und das Dimethylsulfid zurückgebildet. Die Einführung von Methoxyl an Stelle von Brom ist nicht gelungen; bei Anwendung von trockenem Natriummethylat und etwas Methylalkohol entstand als Hauptprodukt das Dimethylsulfid, in kleinen Mengen das oben beschriebene Semisulfoxyd (Formel XII) und einmal noch ein in dicken, rhombischen Tafeln krystallisierender Körper vom Schmp. 148°, dessen Natur wir aber nicht aufklären konnten.

Die zweite Form des Tetrabromids erhält man durch Umkrystallisieren der roten Nadeln aus sorgfältig getrocknetem Chloroform. Sie bildet gut ausgebildete dicke Tafeln oder Säulen, welche in auffallendem Licht fast schwarz, in durchfallendem dunkelgranatrot erscheinen; sie schmilzt unter Bromabgabe erst bei 107—109°.

0.1880 g Sbst.: 15.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}_2\text{Br}_4$ . Ber. Br 65.27. Gef. Br 65.07.

Bei Anwendung von käuflichem Chloroform zum Umkrystallisieren scheiden sich die roten Nadeln unverändert ab, doch beobachtet man häufig eine teilweise Umwandlung, wenn sie länger in der Lösung bleiben. Ähnlich sind die Erscheinungen, wenn die roten Nadeln vorsichtig aus Eisessig umkrystallisiert werden (längeres Erhitzen ist zu vermeiden); bisweilen tritt hier bei längerem Stehen vollständige Umwandlung ein. Umgekehrt können die schwarzen Krystalle ganz oder teilweise durch Umkrystallisieren aus käuflichem Chloroform oder auch aus Eisessig in die roten Nadeln übergeführt werden.

In chemischer Beziehung ist kein Unterschied zwischen beiden Formen vorhanden; die schwarzen Krystalle sind ebenfalls hygroskopisch und zerfließen an der Luft unter Bildung von Disulfoxyd und Bromwasserstoff. (Vergl. im übrigen die Einleitung.)

Phenylen-1-methylsulfoxyd-4-methylsulfid-dibromid.  
(Formel XI).

Dimethylsulfoxyd wird in 20—25 Tln. Chloroform gelöst und in diese Lösung so lange ein langsamer Strom von trockenem Bromwasserstoff eingeleitet, bis die ausgeschiedenen gelben Nadeln des Dibromids anfangen, sich rötlich zu färben. Man unterbricht dann den Gasstrom, setzt etwas Dimethylsulfoxyd zu und läßt stehen, bis das entstandene Tetrabromid in Dibromid übergegangen ist. Dann wird abfiltriert und mit etwas Äther ausgewaschen.

Das Dibromid bildet gelbe, gut ausgebildete Nadeln, welche bei 74° unter Abgabe von Brom zu schmelzen beginnen. In Äther, Chloroform und Benzol ist es schwer löslich, läßt sich aber nicht gut umkrystallisieren.

0.1976 g Subst., kurze Zeit im Vakuum getrocknet: 0.2003 g CO<sub>2</sub>, 0.0538 g H<sub>2</sub>O.—0.1270 g Subst.: 0.1370 g AgBr (Lösen in Wasser und Fällen mit AgNO<sub>3</sub>).

C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O. Ber. C 27.74, H 2.92, Br 46.20.

Gef. » 27.64, » 3.05, » 45.91.

An der Luft zieht das Dibromid rasch Wasser an und zerfließt; in Wasser löst es sich farblos. Die Lösung enthält Bromwasserstoff und Dimethylsulfoxyd.

#### Phenylen-1.4-di-methylsulfid-tetraiodid (Formel IX).

Läßt sich aus dem Disulfoxyd durch Einwirkung von konzentriertem Jodwasserstoff darstellen (vergl. die Dijodverbindung), leichter erhält man es aus dem Dimethylsulfid durch Addition von Jod. 1 Tl. Dimethylsulfid wird in 10 Tln. Methylalkohol in der Wärme gelöst und nach und nach eine Lösung von 5 Tln. Jod in 50 Tln. Methylalkohol zugesetzt. An Stelle von Methylalkohol kann auch Chloroform angewendet werden. In beiden Fällen scheidet sich das Jodid nach kurzer Zeit ab.

Das Tetraiodid bildet, in methylalkoholischer Lösung dargestellt, lange, mattglänzende Nadeln von schwarzblauer Farbe, während es sich aus der Chloroformlösung in fast schwarzen, jodähnlichen Tafeln ausscheidet. Aus Methylalkohol, weniger gut aus Eisessig läßt es sich umkrystallisieren; in der Kälte ist es in diesen Lösungsmitteln sowie in Benzol schwer löslich. Es schmilzt unter Abspaltung von Jod zwischen 82° und 89°.

0.1665 g Subst.: 9.79 ccm  $\frac{1}{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.1806 g Subst.: 10.67 ccm  $\frac{1}{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>I<sub>4</sub>. Ber. J 74.88. Gef. J 74.59, 74.94.

Das Tetraiodid ist im Gegensatz zu dem Tetrabromid sehr beständig, es läßt sich ohne Zersetzung aufbewahren, zerfließt nicht und wird von Wasser kaum angegriffen. Verdünntes Alkali, Natriumethylat, Silberacetat, Silberoxyd und metallisches Silber entziehen Jod unter Rückbildung des Dimethylsulfids.

Einwirkung von Chlor. Je nach den Bedingungen verläuft die Reaktion sehr verschieden. Wird das Tetraiodid mit Eisessig (25 Tle.) übergossen und dann Chlor eingeleitet, so geht es unter starker Erwärmung fast farblos in Lösung; es entsteht Jodtrichlorid und Benzoldisulfochlorid, welches leicht rein erhalten werden kann. Man läßt abdunsten, preßt aus und krystallisiert aus Chloro-

form um. Die ausgeschiedenen Krystalle schmolzen bei 138°, sie zeigten in Zusammensetzung und Verhalten völlige Übereinstimmung mit dem auf andere Weise dargestellten Sulfochlorid.

Läßt man dagegen das Chlor bei Gegenwart von Chloroform (25 ccm auf 1 g Tetrajodid) einwirken, so erhält man einen gelben, krystallinischen Körper, der leicht zersetzlich ist, sich aber mit Äther auswaschen läßt. Er entspricht annähernd der Formel  $C_8H_{10}S_2J_2Cl_6O_2$ ; beim Liegen an der Luft gibt er Chlor ab und zerfließt schließlich. Beim Erhitzen wird zunächst Chlor, dann Chlorjod abgespalten, es hinterbleibt ein weißer Rückstand.

Zur Analyse wurde kurze Zeit im Vakuum getrocknet.

0.2234 g Sbst.: 0.4351 g Chlorjodsilber und diese 0.3779 g AgCl (Kalkmethode). — 0.1631 g Sbst. (nach Carius): 0.1037 g  $BaSO_4$ , 0.3128 g Chlorjodsilber, diese 0.2720 g AgCl. — 0.1846 g Sbst.: 0.1172 g  $BaSO_4$ .

$C_8H_{10}S_2J_2Cl_6O_2$ . Ber. J 37.94, Cl 31.31, S 9.59.

Gef. » 35.53, 34.72, » 31.92, 31.51, » 8.73, 8.72.

Beim Stehen mit Methylalkohol geht die Verbindung in das oben beschriebene Phenylen-1.4-dimethylsulfon (Formel VII) über, woraus folgt, daß das Halogen nur addiert ist; die Konstitution der Verbindung hat nicht ermittelt werden können, eine mutmaßliche Formel ist in der Einleitung gegeben.

#### 2.5-Dibrom-phenylen-1.4-dimethylsulfid (Formel XVI).

Entsteht bei der Einwirkung von Brom in der Wärme auf das Dimethylsulfid. Man löst es in 10 Tln. Eisessig, setzt 2 Tle. Brom, gemischt mit dem gleichen Volumen Eisessig, hinzu und erwärmt auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden durch Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle gereinigt.

Farblose, verwachsene Krystallnadeln vom Schnmp. 198°, in Chloroform und Benzol ziemlich löslich, weniger in Eisessig, schwer löslich in Alkohol.

0.1585 g Sbst.: 0.1710 g  $CO_2$ , 0.0386 g  $H_2O$ . — 0.1710 g Sbst.: 0.1981 g AgBr, 0.2468 g  $BaSO_4$ .

$C_8H_8S_2Br_2$ . Ber. C 29.26, H 2.45, S 19.55, Br 48.74.

Gef. » 29.42, » 2.72, » 19.81, » 49.30.

In Eisessiglösung mit Zinkstaub und Salzsäure behandelt, geht die Dibromverbindung wieder in das Dimethylsulfid über. In Chloroformlösung addiert sie Brom; das entstehende Bromprodukt krystallisiert in langen, dunkelroten Nadeln, welche unter Abgabe von Brom bei 80—90° schmelzen. Auch beim Liegen an der Luft wird Brom abgegeben, gegen Wasser ist das Additionsprodukt aber ziemlich be-

ständig, erst nach längerem Stehen oder beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

Mit Jod gibt die Dibromverbindung ebenfalls ein Additionsprodukt, welches, in Eisessiglösung mit Chlor behandelt, in das schon bekannte Dibrombenzol-disulfosäurechlorid übergeht (vergl. die Einleitung). Man löst die Dibromverbindung in 25 Teilen Eisessig, setzt die zur Bildung des Tetrajodids nötige Menge Jod hinzu und sättigt mit Chlor. Beim Abdunsten des Eisessigs hinterbleibt das Sulfochlorid in schönen Krystallen, die sich durch Umkrystallisieren aus Aceton reinigen lassen. Schmp. 165°.

0.1640 g Sbst.: 0.1784 g BaSO<sub>4</sub>, 0.2495 g AgBr + AgCl, dieses 0.2160 g AgCl.

C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. S 14.81, Br 36.94, Cl 16.38.  
Gef. » 14.94, » 36.70, » 16.34.

Einwirkung von Chlor auf das Dimethylsulfid (V) und das Dimethylsulfon (VI).

Phenylen-1.4-di-trichlormethylsulfid (Formel XVIII).

Man löst das Dimethylsulfid in 10—12 Teilen Chloroform, sättigt unter Kühlung mit Chlor, läßt einige Zeit stehen, dunstet das Chloroform ab und krystallisiert den ausgepreßten Rückstand aus Eisessig oder Aceton um. An Stelle von Chloroform kann auch Eisessig benutzt werden, der aber möglichst wasserfrei sein muß; das Hexachlorid scheidet sich während des Einleitens ab, man läßt etwas stehen, saugt ab und krystallisiert um.

Das Hexachlorid krystallisiert in schönen, weißen Nadeln vom Schmp. 148°, in Benzol ist es leicht löslich, weniger in Eisessig, Alkohol, Aceton.

0.1659 g Sbst.: 0.1539 g CO<sub>2</sub>, 0.0208 g H<sub>2</sub>O. — 0.1940 g Sbst.: 0.4426 g AgCl, 0.2432 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. Ber. C 25.47, H 1.07, Cl 56.45, S 17.01.  
Gef. » 25.30, » 1.37, » 56.41, » 17.21.

Die Hexachlorverbindung ist recht beständig; aus Jodkalium macht sie kein Jod frei; von verdünnter Salpetersäure wird sie nur schwierig angegriffen, von Wasserstoffsuperoxyd aber zu dem entsprechenden Disulfoxyd oxydiert (vergl. unten). In Eisessiglösung mit Zinkstaub erhitzt, wird das Hexachlorid reduziert, es entsteht Dithiohydrochinon und Dimethylsulfid, welche leicht durch Alkali getrennt werden können. Mit alkoholischem Kali entsteht ebenfalls Dithiohydrochinon, ebenso beim Erwärmen mit Anilin (1 g Hexachlorid, 2 ccm Anilin), das heftig einwirkt, gleichzeitig bildet sich

Triphenylguanidin vom Schmp. 143° (vergl. über diese Reaktionen die Einleitung).

Phenylen-1.4-di-trichlormethylsulfoxyd, Formel XIX.

Disulfoxyd wird in 15 Teilen Eisessig gelöst, die Lösung mit Chlor gesättigt und stehen gelassen; ein Teil des entstandenen Hexachlorids scheidet sich aus, der Rest wird durch Abdunsten gewonnen. Oder man löst das Hexachlordimethylsulfid XVIII (s. o.) in 10—12 Teilen heißem Eisessig, setzt 30-proz. Wasserstoffsulfoxyd zu und erwärmt einige Zeit; beim Erkalten scheidet sich ein Teil des Hexachlordisulfoxyds ab, der Rest wird mit Wasser gefällt. Die Oxydation verläuft nicht glatt, es macht sich immer ein Geruch nach Phosgen bemerkbar. Zur Reinigung wird das Hexachlorderivat aus Eisessig umkrystallisiert.

Das Hexachlordisulfoxyd krystallisiert in farblosen Tafeln oder Blättchen vom Schmp. 192°; in Aceton ist es schwer, in heißem Eisessig und heißem Benzol ziemlich leicht löslich, weniger löst es sich in der Kälte.

0.1681 g Sbst.: 0.1446 g CO<sub>2</sub>, 0.0178 g H<sub>2</sub>O. — 0.1539 g Sbst.: 0.3251 g AgCl, 0.1748 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 23.48, H 0.98, Cl 52.03, S 15.69.

Gef. » 23.46, » 1.18, » 52.23, » 15.59.

Beim Erwärmen der Hexachlorverbindung mit Anilin tritt keine Zersetzung ein; in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub erhitzt, entsteht Dimethylsulfid.

#### 406. Gustav Heller: Umlagerung eines Phloroglucin-Derivats in ein solches des Triketo-hexamethylens.

[Mitteilung aus dem Laborat. f. angew. Chemie v. E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 10. Juli 1909.)

Bekanntlich ist durch eine ganze Anzahl von Reaktionen der Nachweis erbracht worden, daß Phloroglucin eine tautomere Substanz ist und sich in manchen Fällen wie Triketo-hexamethylen verhält<sup>1)</sup>. Dies zeigt sich in der Wechselwirkung mit Hydroxylamin, Natriumamalgam, Phenylhydrazin, Ammoniak, Jodalkyl und Alkali sowie mit Chlor. Michael und Smith<sup>2)</sup> kommen auf Grund

<sup>1)</sup> Bezüglich der Literatur und der einzelnen Reaktionen siehe: Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie, Bd. II, S. 425.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **363**, 56 [1908].