

von Wasser und Essigsäure scheidet sich ein farbloses, amorphes Produkt ab. Beim Erwärmen der alkoholischen Kalilösung tritt erst starke Braunfärbung, nachher Verblässen ein. Von wäßriger, 10-proz. Natronlauge wird die Substanz erst in der Wärme angegriffen, dabei trat ein nach Benzaldehyd und Chinolin riechendes Öl auf, welches sich beim Erkalten in Tröpfchen abschied und mit Wasserdampf nur sehr schwer als gelbe Lösung überging. In dem Destillat wurde nur mit Pikrinsäure nach längerem Stehen eine leichte Trübung erhalten. Die Verbindung war bei der Reaktion nicht vollständig umgesetzt, wozu stärkere Lauge notwendig ist, und beim Ansäuern mit Essigsäure wurde nur amorphe Substanz erhalten.

Wird die Lösung des Anhydro-indoxyl-anthranilids in Eisessig kalt mit Chromsäure geschüttelt, so scheidet sich alsbald Anhydro-isatin- $\alpha$ -anthranilid (IV.) ab, vollständig auf Zugabe von Wasser; die Umsetzung erfolgte glatt und die Substanz krystallisierte aus Xylol in gelben Nadeln vom Schmp. 262° mit den Eigenschaften der Friedländerschen Verbindung.

Als 0,5 g Äthyl-isatoid in 12 g Eisessig mit 2 g Bromwasserstoff, wie oben, erhitzt wurden, bildete sich ebenfalls Anhydro-indoxyl-anthranilid in Menge von 0,4 g. Mit Chromsäure entstand unter den gleichen Bedingungen Anhydro-isatin-anthranilid.

## 127. Emil Fromm und Erich Siebert: Abkömmlinge des Dithio-äthylens und Dithio-acetylens und die Additionsfähigkeit mehrfacher Bindungen.

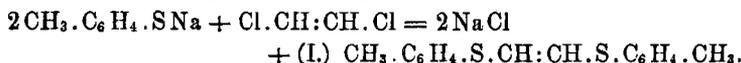
(Eingegangen am 13. Februar 1922.)

Das Chlor des Dichlor-äthylens, welches relativ schwer beweglich ist und weder durch Alkalien, noch durch Amine, noch endlich durch Schwefelalkalien zum Austausch gebracht werden kann, läßt sich nach Fromm und Benzinger<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Natrium-mercaptiden leicht gegen Mercaptanreste austauschen. So wurden Dibenzyl-dithioäthylen, Diäthyl-dithioäthylen, sowie Bis-[*o*- und *p*-nitro-phenyl]-dithioäthylen dargestellt. Die substituierten Dithioäthylene addieren Brom zu Stoffen, aus welchen durch alkoholische Kalilauge Bromwasserstoff abgespalten werden kann, und so entstehen die substituierten Dithio-acetylene: R.S.C:C.S.R.

Es gelingt nicht, an die substituierten Dithioäthylene, Wasserstoff anzulagern; dagegen gelingt, wie erwähnt, die Anlagerung von

<sup>1)</sup> A. 394, 326.

Brom, die substituierten Thioacetylene lagern gleichfalls keinen Wasserstoff an und nehmen nur zwei, nicht aber vier Bromatome auf. Demnach wird die Additionsfähigkeit der mehrfachen Bindungen durch die Anwesenheit zweier Schwefelatome, augenscheinlich ebenso benachteiligt wie durch die Anwesenheit anderer Reste, was aus den Untersuchungen von Nef<sup>1)</sup>, Liebermann<sup>2)</sup>, Bauer<sup>3)</sup>, Klages<sup>4)</sup> u. a. hervorgeht. Zur Vertiefung der Untersuchungen wurde die Reaktion mit Thio-*p*-kresolnatrium wiederholt, und es wurde das Di-*p*-tolyl-dithioäthylen (I.) dargestellt:



Durch Anlagerung von Brom wird das Di-*p*-tolyl-dithioäthylen-Dibromid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  (II.), gewonnen. Das letztere ist weniger beständig als das gleichfalls gewonnene Dichlorid; beide spalten mit alkoholischer Kalilauge Halogenwasserstoff ab und liefern Di-*p*-tolyl-dithioacetylen,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  (III.).

Letzteres addiert Brom und liefert Di-*p*-tolyl-dithioacetylen-Dibromid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CBr} : \text{CBr} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  (IV.). Mehr Bromatome nimmt das Dithioacetylen nicht auf.

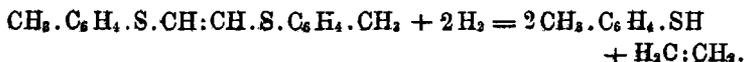
Die Dibromide des Dithioäthylens und des Dithioacetylens fügen sich den oft beobachteten Regeln<sup>5)</sup>, nach welchen Halogenatome, die sich an benachbarten einfach gebundenen Kohlenstoffatomen befinden, durch Zinkstaub und Eisessig ohne Ersatz unter Bildung einer Doppelbindung herausgenommen werden, die Halogenatome, die sich an einer olefinischen Doppelbindung befinden, mit Zinkstaub und Eisessig gegen Wasserstoff ausgetauscht werden. Demnach entsteht bei den Reaktionen mit Zinkstaub und Eisessig, sowohl aus dem Äthylen- als auch aus dem Acetylenbromid derselbe Stoff, nämlich Di-*p*-tolyl-dithioäthylen.

Ähnlich wie Halogenatome an den Doppelbindungen verhalten sich augenscheinlich auch die Mercaptanreste. Von Zinkstaub und Eisessig werden zwar weder das Dithioäthylen, noch das Dithioacetylen angegriffen, wohl aber von Natrium und Alkohol. Dabei wird jedoch Wasserstoff nicht an die Doppelbindung angelagert, vielmehr *p*-Tolylmercaptan abgespalten, was man wohl in Annäherung an die Beobachtungen an den Dihalogeniden für das Ditolyl-dithioäthylen folgendermaßen formulieren könnte:

<sup>1)</sup> A. 298, 208.    <sup>2)</sup> B. 28, 143 [1895].    <sup>3)</sup> B. 37, 3317 [1904].

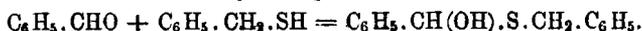
<sup>4)</sup> B. 37, 1721, 1722 [1904].

<sup>5)</sup> bei Th. Weyl, Methoden d. organ. Chem. II, 202, 206.



Die mehrfachen Bindungen der Ditolyl-dithioäthylene, welche Wasserstoff nicht anlagern, sind dagegen fähig, bei der Einwirkung von Eisessig und 50-proz. Schwefelsäure Wasser anzulagern. Die Reaktion verläuft jedoch recht kompliziert. Die einfache Anlagerung von Wasser sollte einen Stoff folgender Konstitution ergeben:  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . In der Tat erhält man jedoch in recht guter Ausbeute einen Stoff, der sauerstoff-frei ist und dafür 3 Thiokresol-Reste erhält: Die Erklärung des verwickelten Reaktionsverlaufes ergibt sich aus den Untersuchungen von Baumann, Bongartz und Fromm<sup>1)</sup>, sowie von Fromm und Erfurt<sup>2)</sup>.

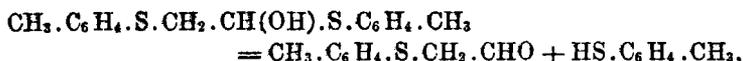
Nach diesen Untersuchungen addieren Aldehyde Mercaptane, und es gelingt gelegentlich das Additionsprodukt in krystallisiertem Zustande zu fassen, so bei der Addition von Benzylmercaptan und Benzaldehyd:



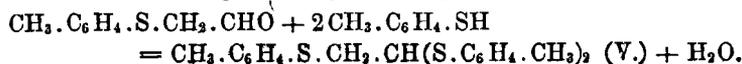
Solche Stoffe sind sehr unbeständig und gehen schon beim Erwärmen in Benzol-Lösung, sogar schon beim Stehen an der Luft, sicher in Gegenwart von Säuren, in das Benzaldehydmercaptal,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$  über.

Es hat sich also bei der Untersuchung gezeigt, daß ein Mercaptanrest neben einer Hydroxylgruppe am gleichen Kohlenstoffatom nicht fest haftet und daß obige Reaktion umkehrbar ist.

Das oben erwähnte hypothetische Additionsprodukt von Wasser an Ditolyl-dithioäthylene enthält nun aber gerade einen Mercaptanrest und eine Hydroxylgruppe am gleichen Kohlenstoffatom, auch dieser Stoff muß in Aldehyd und Mercaptan zerfallen:



und Mercaptan und Aldehyd müssen dann unter dem Einfluß der starken Säure der Mercaptalbildung unterliegen:



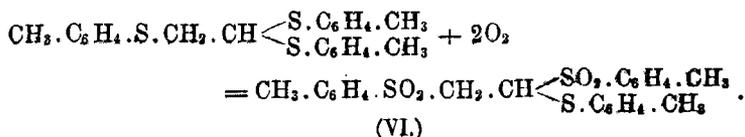
Der Stoff, welcher bei der Einwirkung von 50-proz. Schwefelsäure auf Di-*p*-tolyl-dithioäthylene entsteht, erwies sich tatsächlich als das Tolylmercaptal des *p*-Tolyldithio-acetaldehyds (V.). Auf jedes Molekül Mercaptal entsteht also nach dieser Reaktion ein weiteres Molekül Tolyldithio-acetaldehyd, da kein Mercaptan vorhanden ist, mit dem es gleichfalls Mercaptal bilden könnte. Es ist nicht gelungen, den Aldehyd zu isolieren. Seine Anwesenheit wird jedoch

<sup>1)</sup> B. 18, 263, 883 [1885]; 19, 1787 [1886]; A. 253, 139.

<sup>2)</sup> B. 42, 3808 [1909].

auf andere Weise nachgewiesen; gibt man nämlich der Reaktion von vornherein das fehlende Molekül Mercaptan hinzu, so muß sich auch dießes Molekül Aldehyd unter Bildung des Mercaptals umsetzen. Die Ausbeute an Mercaptal muß also um 100 % steigen. Der Versuch gibt eine tatsächliche Steigerung um 81 %. Dieses Resultat wird als Beweis für den Reaktionsverlauf im geschilderten Sinne aufgefaßt.

Durch Oxydation des Tolylmercaptals des *p*-Tolythio-acetaldehyds mit Kaliumpermanganat gelangt man zum *p*-Tolyl-sulfon-sulfidmercaptal des *p*-Tolylsulfon-acetaldehyds (VI.):



Die Konstitution wird durch Reduktion bewiesen. Bei der Behandlung mit Wasserstoff in statu nascendi wird nämlich *p*-Tolylmercaptan abgespalten, und es bildet sich das von Fromm und Raiziß<sup>1)</sup> dargestellte Di-*p*-tolyl-disulfon-äthan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  (VII.).

Oxydiert man jedoch mit 30-proz. Wasserstoffsperoxyd, so erhält man das *p*-Tolylsulfonmercaptal des *p*-Tolylsulfonacetaldehyds,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)$  (VIII.). Die Reduktion dieses Stoffes liefert einerseits das erwähnte Ditolylsulfon-äthan, andererseits gleichfalls *p*-Tolylmercaptan. Es ist also Toluol-*p*-sulfinsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{H}$ , abgespalten worden, die bekanntlich leicht zu Tolylmercaptan reduziert werden kann.

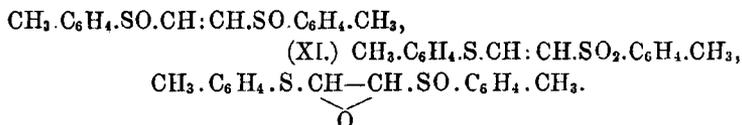
Im allgemeinen sind Sulfone gegen Wasserstoff in statu nascendi unempfindlich; so wird weder aus den Sulfonen,  $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{R}$ , noch aus den Trisulfonen,  $\text{CH}(\text{SO}_2 \cdot \text{R})_3$ , unter denselben Bedingungen Sulfinsäure abgespalten. So ist es schon recht auffällig, daß hier einmal ein Sulfon beobachtet wird, welches durch Wasserstoff angegriffen wurde, und es ist gewiß interessant, festzustellen, daß zwischen dem Angriff durch Wasserstoff in statu nascendi und dem durch Alkalien ein gewisser Parallelismus besteht, denn nach Stuffer<sup>2)</sup>, Baumann und Walther<sup>3)</sup> und Autenrieth<sup>4)</sup> sind Sulfone mit 2 oder 3 Sulfongruppen am gleichen Kohlenstoffatom alkalibeständig, während solche mit Sulfongruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen durch Alkalien eine von den beiden Sulfongruppen verlieren.

1) A. 374, 100.    2) B. 23, 1408 [1890].    3) B. 26, 1124 [1893].

4) B. 24, 166, 1512 [1891].

Auch Di-*p*-tolyl-dithioacetylen lagert Wasser an. Hier erhält man jedoch sauerstoffhaltige Produkte, zwar nicht in der Enolform,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , wohl aber in der zugehörigen Ketoform des *p*-Tolylthio-thiol-essigsäure-*p*-tolylesters,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  (IX.), welcher sich zu *p*-Tolylmercaptan und zur bereits bekannten *p*-Tolylthio-essigsäure<sup>1)</sup> verseifen läßt. Letztere konnte durch Oxydationsmittel zur ebenfalls bereits bekannten *p*-Tolylsulfon-essigsäure<sup>2)</sup>,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  (X.), oxydiert werden.

Die mehrfache Kohlenstoffbindung zwischen zwei Schwefelatomen wird also von Wasser leicht, von Brom begrenzt und von Wasserstoff gar nicht aufgelöst; es ist noch zu untersuchen, wie sie sich gegen Sauerstoff verhält. Hier zeigt sich, daß sie von Sauerstoff durchaus nicht angegriffen wird, geschweige denn, daß das Molekül an der Stelle der Doppelbindung auseinandergesprengt würde. Der Sauerstoff wird ohne jede Rücksicht auf die Doppelbindung, lediglich von den Schwefelatomen aufgenommen, und es gelingt, drei wohl charakterisierte Oxydationsprodukte des Di-*p*-tolyl-dithioäthylens, in Gestalt von Sulfonen mit Doppelbindungen zu isolieren. Mit Kaliumpermanganat erhält man ein Dioxyd, für welches drei Formeln zur Wahl stehen:



Die Reduktion mit Wasserstoff in statu nascendi entscheidet eindeutig für die mit XI. bezeichnete Formel, denn hierbei bildet sich ganz glatt Di-*p*-tolyl-sulfid-sulfon-äthan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  (XII.), dessen Konstitution zweifellos erwiesen werden konnte, indem man es mit 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd zum bereits bekannten Di-*p*-tolyl-disulfon-äthan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  (VII.), oxydiert. Oxydiert man das Di-*p*-tolyl-dithioäthylen mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisessig in der Kälte, so verwandelt es sich in ein Trioxyd, welches wiederum zweifellos das Di-*p*-tolyl-sulfoxyd-sulfon-äthylen,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  (XIV.), ist. Als Sulfoxyd gibt es die für solche Stoffe charakteristische Gelbfärbung<sup>3)</sup> mit Alkali und verliert auch wie andere Sulfoxyde bei der Reduktion mit Wasserstoff

<sup>1)</sup> Bl. [3] 27, 690; C. 1902, II 447.

<sup>2)</sup> Gabriel, B. 14, 834 [1881].

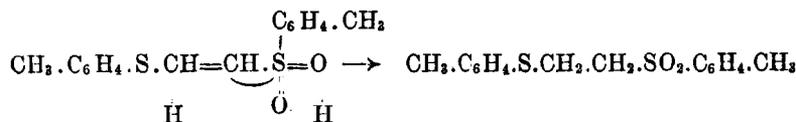
<sup>3)</sup> Hinsberg, J. pr. [2] 85, 341.

ein Sauerstoffatom. Bei einer solchen Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig verwandelt es sich in das oben erwähnte Di-*p*-tolyl-sulfid-sulfon-äthan.

Oxydiert man das Disulfid endlich mit 30-proz. Wasserstoff-superoxyd in der Wärme, so erhält man das Di-*p*-tolyl-disulfon-äthylen,  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$  (XV.), welches durch Wasserstoff in statu nascendi (Zinkstaub und Eisessig) in das von Fromm und Raiziß<sup>1)</sup> dargestellte, schon oben erwähnte Di-*p*-tolyl-disulfonäthan (VII.) übergeht.

Während also die Doppelbindung des Di-*p*-tolyl-dithioäthylens von Wasserstoff in statu nascendi niemals angegriffen wird, wird die Doppelbindung der 3 Oxydationsprodukte von Wasserstoff in statu nascendi ganz leicht aufgelöst, während umgekehrt das Di-*p*-tolyl-dithioäthylen Brom addiert, addieren die 3 Oxydationsprodukte Halogen durchaus nicht.

Da benachbarte Mercaptanreste die Aktivität einer Doppelbindung beeinträchtigen, so sollte man eine noch stärkere Beeinträchtigung durch benachbarte Sulfonreste erwarten. Eine solche ergibt sich auch beim Versuch, Brom zu addieren, da das Diaryl-dithioäthylen Brom noch addiert, das Diaryl-disulfonäthylen nicht mehr. Um so erstaunlicher erscheint es auf den ersten Blick, daß die 2 Mercaptanreste die Additionsfähigkeit für Wasserstoff aufheben, die Sulfongruppen dagegen nicht, daß also die Doppelbindung durch die Oxydation reaktiviert<sup>2)</sup> worden ist. Der scheinbare Widerspruch löst sich jedoch bei näherer Betrachtung der Formel der Sulfone, bei der sich ergibt, daß in ihnen konjugierte Doppelbindungen im Sinne Thieles vorliegen, welche den Diaryl-dithioäthylenen durchaus fehlen. Die Addition von Wasserstoff wird also im Sinne der Thieleschen Theorie vor sich gehen und sich nach der Gleichung:



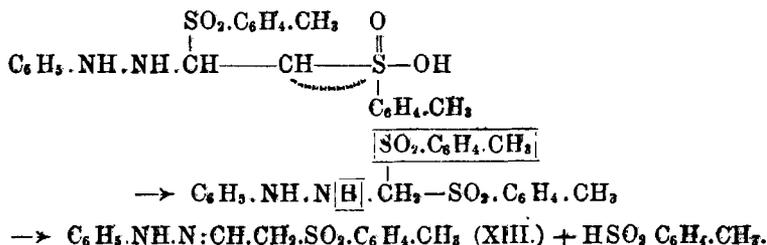
vollziehen.

Mit Hilfe dieser Theorie läßt sich auch wohl die auffällige Erscheinung, welche man bei der Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf die Oxydationsprodukte des Diaryl-dithioäthylens beobachtet, am einfachsten erklären. Das Di-*p*-tolyl-disulfonäthylen reagiert mit Phenyl-hydrazin in alkoholischer Lösung schon bei Zimmertemperatur unter Bildung zweier Stoffe, deren einer das Phenyl-hydrazin-Salz

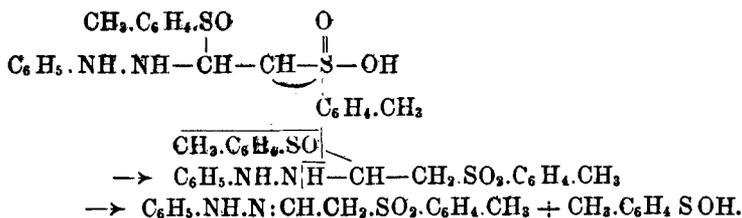
<sup>1)</sup> A. 374, 100.

<sup>2)</sup> vgl. K. H. Meyer, B. 54, 2265 [1921].

der Toluol-*p*-sulfinsäure, deren anderer das Toluol-sulfon-aldehyd-Phenyl-hydrizon ist. Auch hier dürfte Phenylhydrazin in 1.4-Stellung addiert worden sein, die entstehende Enolform sich in die Ketoform umgelagert haben und die letztere unter Abspregung von Sulfinsäure zum Phenyl-hydrizon aufgespalten worden sein:



Läßt man Phenyl-hydrazin auf das Sulfon-sulfoxyd einwirken, so ist das Ergebnis ein ganz ähnliches; auch hier entstehen 2 Stoffe, von denen der eine *p*-Tolyldisulfid, der andere dasselbe Phenyl-hydrizon des Tolylsulfon-acetaldehyds ist, wie im vorhergehenden Versuch. Auch hier wird Phenyl-hydrazin in 1.4-Stellung addiert, auch hier geht die Umlagerung von der Enol- in die Ketoform vor sich, und ebenso wird hier eine Aufspaltung zum Phenyl-hydrizon des Tolylsulfon-acetaldehyds erfolgen. Nur ist hier das zweite Aufspaltungsprodukt nicht Toluol-sulfinsäure, sondern die hypothetische Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SOH}$ .



Dieser Stoff ist als solcher nicht beständig, überall da, wo er der Reaktion nach auftreten sollte, wirkt er oxydierend und wird dabei selbst zu Toluoldisulfid reduziert<sup>1)</sup>.



Auf Di-*p*-tolyl-sulfid-sulfon-äthylen wirkt Phenyl-hydrazin nicht sichtbar ein. Man könnte sich denken, daß auch hier in erster Phase Addition in 1.4-Stellung eintritt, auch hier wie überall umgelagert wird, daß aber von den zwei verschiedenen, an das gleiche Kohlenstoffatom gebundenen Resten, der stickstoff-haltige Rest weniger fest hält als der schwefel-haltige und deshalb abgespalten wird, so daß man wieder zum Ausgangspunkt kommt:

<sup>1)</sup> Fromm, B. 41, 3411 [1908].



chlorid ist bedeutend beständiger als das oben beschriebene Dibromid und läßt sich im Exsiccator auch unter vermindertem Druck trocknen.

0.1347 g Sbst.: 0.1853 g BaSO<sub>4</sub>, 0,1142 g Ag Cl.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. S 18.68, Cl 20.66.

Gef. » 18.89, » 20.97.

#### Di-*p*-tolyl-dithioacetylen (III).

2.6 g Di-*p*-tolyl-dithioäthylen-Dibromid werden mit alkoholischer Kalilauge (1 g KOH auf 40 ccm Alkohol) 10 Min. gekocht. Vom Bromkalium wird heiß abfiltriert. Lange, glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Alkohol, Schmp. 101—102°.

0.1204 g Sbst.: 0.3126 g CO<sub>2</sub>, 0.0568 g H<sub>2</sub>O. — 0.1071 g Sbst.: 0.1879 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 71.06, H 5.22, S 23.72.

Gef. » 70.83, » 5.28, » 24.09.

#### Di-*p*-ditolyl-dithioacetylen-Dibromid (IV.).

2 g des Dithioacetylen werden in wenig Chloroform gelöst, die Lösung in Eiswasser gestellt und tropfenweise eine gut gekühlte Lösung von Brom in Chloroform hinzugefügt. Jeder Tropfen wird beim Umschütteln sofort entfärbt. Nach Zugabe von 1 Mol. Brom bleibt die rote Farbe bestehen. Auch bei längerem Stehen und Zugabe von einem zweiten Mol. Brom, wird kein weiteres Brom mehr aufgenommen. Darauf wird mit verd. Natronlauge geschüttelt, im Scheidetrichter getrennt und mit etwas Chlorcalcium getrocknet. Das Lösungsmittel wird durch Einblasen eines trocknen Luftstromes entfernt. Krystalle aus Eisessig, Schmp. 99—100°.

0.1586 g Sbst.: 0.1728 g BaSO<sub>4</sub>, 0.1375 g Ag Br.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. S 14.91, Br 37.16.

Gef. » 14.96, » 36.89.

#### Reduktion des Di-*p*-tolyl-dithioäthylen-Dibromids.

2 g Dibromid werden in 20 ccm siedendem Eisessig gelöst und Zinkstaub in kleinen Portionen hinzugefügt. Danach wird noch kurze Zeit am Rückflußkühler erwärmt, so daß eine lebhafte Wasserstoff-Entwicklung stattfindet, und dann heiß vom überschüssigen Zink abfiltriert. Das Filtrat wird bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Die beim Erkalten sich abscheidende Substanz enthält viel Zinkbromid, von dem sie durch Umkrystallisieren aus Alkohol getrennt wird. Schmp. 93°, identisch mit Di-*p*-tolyl-dithioäthylen. Zur Identifikation wird es in das Dibromid übergeführt, welches den richtigen Schmp. 72° zeigt.

### Reduktion des Di-*p*-tolyl-dithioacetylen-Dibromids.

2 g Dibromid werden in siedendem Eisessig gelöst und mit Zinkstaub wie vorstehend behandelt. Das Filtrat vom ungelösten Zink wird mit Wasser bis zur bleibenden Trübung verdünnt, worauf sich beim Erkalten das Di-*p*-tolyl-dithioäthylen mit Zinkbromid zusammen abscheidet. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt es den niedrigen Schmp. 93°. Zur Identifikation wurde auch hier das Dibromid dargestellt, das bei 72° schmilzt.

### *p*-Tolylmercaptal des *p*-Tolylthio-acetaldehyds (V).

5 g Di-*p*-tolyl-dithioäthylen werden in 70 ccm Eisessig gelöst und darauf 2 g 50-proz. Schwefelsäure hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf dem Wasserbade 2 Stdn. auf 60—70° erwärmt, wobei sich die Lösung allmählich dunkel färbt. Nach dem Erkalten wird die klare dunkle Lösung mit Tierkohle geschüttelt. Dabei scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, die sich rasch vermehren. Nach kurzem Stehen in der Kälte filtriert man die Substanz samt der Tierkohle ab. Aus diesem Gemenge wird das Tolylmercaptal des *p*-Tolylthio-acetaldehyds mit heißem Alkohol ausgezogen; farblose, fettglänzende Blättchen, Schmp. 62—63°. Aus dem essigsaurigen Filtrat lassen sich durch Fällen mit Wasser noch geringe Mengen des Mercaptals gewinnen. Daneben fällt aber eine verhältnismäßig große Menge eines gelblichen Öles ab, welches nicht gereinigt werden konnte, da es sich auch beim Destillieren unter vermindertem Druck zersetzt. Ausbeute an Mercaptal 3.2 g.

Bei einem neuen Versuch werden 5 g Di-*p*-tolyl-dithioäthylen zusammen mit 2.3 g *p*-Tolylmercaptan in 90 ccm Eisessig gelöst und 2 g 50-proz. Schwefelsäure hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird gleichfalls 2 Stdn. auf dem Wasserbade auf 60—70° erwärmt. In diesem Falle tritt keine Dunkelfärbung der Lösung ein. Nach dem Erkalten fällt bei Zusatz von Wasser bis zur bleibenden Trübung der vorherbeschriebene Stoff in fettglänzenden Blättchen aus, ohne daß ein Öl hinterbleibt. Ausbeute bei diesem Versuch 5.8 g. Die Ausbeute wird also durch Zusatz des Tolylmercaptans um 81% erhöht.

0.1334 g Sbst.: 0.3408 g CO<sub>2</sub>, 0.0751 g H<sub>2</sub>O. — 0.1209 g Sbst.: 0.2142 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>S<sub>3</sub>. Ber. C 69.64, H 6.10, S 24.26.

Gef. » 69.70, » 6.30, » 24.33.

### *p*-Tolyl-sulfon-sulfid-mercaptal des *p*-Tolylsulfon-acetaldehyds (VI).

10 g *p*-Tolylthio-mercaptal des *p*-Tolylthio-acetaldehyds werden in 50 ccm alkoholfreiem Äther suspendiert und mit 5-proz. Kalium-

permanganat-Lösung unter tropfenweisem Zusatz von verd. Schwefelsäure oxydiert, wobei durch häufige Kühlung des Reaktionsgefäßes mit Wasser eine Erwärmung vermieden werden muß. Wenn die rote Farbe der Permanganat-Lösung auch bei Zusatz von etwas mehr Schwefelsäure und längerem Schütteln bestehen bleibt, wird die Lösung durch gasförmiges Schwefeldioxyd entfärbt. Die in der Flüssigkeit suspendierten Krystalle werden abfiltriert; feine, farblose Nadelchen aus Alkohol, Schmp. 119—120°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol, schwer in Äther.

0.1206 g Sbst.: 0.2664 g CO<sub>2</sub>, 0.0582 g H<sub>2</sub>O. — 0.1124 g Sbst.: 0.1686 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 59.96, H 5.25, S 20.89.  
Gef. » 60.26, » 5.40, » 21.00.

#### Reduktion des *p*-Tolyl-sulfon-sulfid-mercaptals des *p*-Tolylsulfon-acetaldehyds.

1 g Mercaptal wird in siedendem Eisessig gelöst und in oben beschriebener Weise mit Zinkstaub behandelt. Nach dem Erkalten und Verdünnen fällt eine Substanz aus, farblose Nadeln aus Alkohol, Schmp. 199—200°. Nach Aussehen, Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und Analyse identisch mit dem von Fromm und Raiziß<sup>1)</sup> dargestellten Di-*p*-tolyl-disulfonäthan (VII).

0.1004 g Sbst.: 0.1396 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 18.95. Gef. S 19.10.

Das essigsäure Filtrat wird mit Bleiacetat in essigsaurer Lösung versetzt. Es fällt das charakteristische gelbe Bleisalz des *p*-Tolyl-mercaptans aus.

#### *p*-Tolylsulfon-mercaptal des *p*-Tolylsulfon- acetaldehyds (VIII).

2 g *p*-Tolylmercaptal des *p*-Tolylthio-acetaldehyds werden in 15 ccm Eisessig suspendiert und 4 g 30-proz. Wasserstoffsperoxyd hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann in der Kälte sich selbst überlassen. Nach 3 Stdn. ist die ganze Substanz in Lösung gegangen, nach weiteren 12—15 Stdn. haben sich farblose, spießige Nadeln abgeschieden. Umkrystallisiert aus Alkohol oder Aceton, Schmp. 222—223°.

0.0946 g Sbst.: 0.1935 g CO<sub>2</sub>, 0.0431 g H<sub>2</sub>O. — 0.1048 g Sbst.: 0.1465 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 56.07, H 4.91, S 19.53.  
Gef. » 55.80, » 5.10, » 19.20.

<sup>1)</sup> A. 374, 100.

Das *p*-Tolylsulfon-mercaptopal des *p*-Tolylsulfon-acetaldehyds wird in üblicher Weise mit Zinkstaub und Eisessig reduziert und das Reaktionsgemisch wie früher beschrieben aufgearbeitet. Es wird das oben erwähnte Di-*p*-tolyl-disulfonäthan (VII.) erhalten, das durch seinen Schmp. 199—200°, Aussehen und Mischprobe identifiziert wird. Daneben enthält die essigsäure Lösung *p*-Tolylmercaptan, das durch sein Bleisalz nachgewiesen wird.

*p*-Tolylester der *p*-Tolylthio-thiol-essigsäure (IX.).

5 g Di-*p*-tolyl-dithioacetylen werden in 70 ccm Eisessig gelöst und mit 2 g 50-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. auf dem Wasserbade auf 50—60° erwärmt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, zur Neutralisation der Schwefelsäure etwas Soda zugegeben und die Essigsäure mit Wasserdampf abdestilliert. Es hinterbleibt ein in Wasser unlösliches Öl, das auch beim Behandeln mit Äther und Alkohol, in dem es nicht leicht löslich ist, nicht erstarrt. Eine Reinigung durch Destillation unter vermindertem Druck ist nicht möglich, da selbst bei einem Druck von 10 mm noch Zersetzung eintritt. Es wird daher das Rohprodukt in Äther gelöst, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers der Analyse unterworfen.

0.1876 g Sbst.: 0.4539 g CO<sub>2</sub>, 0.1006 g H<sub>2</sub>O. — 0.1428 g Sbst.: 0.2266 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>OS<sub>2</sub>. Ber. C 66.61, H 5.59, S 22.24.  
Gef. » 66.01, » 6.01, » 21.79.

Zur Verseifung wurden 2 g des Esters in Alkohol gelöst und eine Lösung von 1 g KOH in 40 ccm Alkohol dazugegeben. Das Gemisch wurde dann einmal kurz zum Sieden erhitzt und die nach dem Erkalten abgeschiedene Krystallmasse abfiltriert. Im Filtrat ließen sich größere Menge *p*-Tolylmercaptan durch Überführung in das Bleisalz nachweisen. Aus der wäßrigen Lösung der Krystallmasse schied sich beim Ansäuern mit verd. Salzsäure eine farblose Substanz ab, Krystalle aus heißem Wasser, Schmp. 93°, identisch mit *p*-Tolylthio-essigsäure, CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.S.CH<sub>2</sub>.COOH<sup>1)</sup>.

0.0812 g Sbst.: 0.1059 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. S 17.60. Gef. S 17.91.

Bei einer quantitativ erfolgten Verseifung lieferten 2 g des Esters: 1.1 g *p*-Tolylthio-essigsäure und 0.6 g *p*-Tolylmercaptan.

*p*-Tolylsulfon-essigsäure (X.).

1 g *p*-Tolylthio-essigsäure wird in wenig Eisessig gelöst und mit wenig mehr als der berechneten Menge 30-proz. Wasserstoff-

<sup>1)</sup> Bl. [3] 27, 690; C. 1902, II 447.

superoxyds versetzt. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur haben sich weiße Schuppen von *p*-Tolylsulfon-essigsäure<sup>1)</sup> abgeschieden, deren Menge durch Verdünnen der Lösung noch vermehrt werden kann. Krystalle aus Benzol, Schmp. 117.5—118.5°.

0.1192 g Sbst.: 0.1194 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. S 14.97. Gef. S 14.72.

### Reduktion des Di-*p*-tolyl-dithioäthylens.

1. Mit Zinkstaub und Eisessig: 2 g Substanz werden in üblicher Weise mit Zinkstaub und Eisessig behandelt. Aus der, vom überschüssigen Zink abfiltrierten essigsäuren Lösung krystallisiert unverändertes Di-*p*-tolyl-dithioäthylen, Schmp 93°, aus. Das Dibromid zeigt den richtigen Schmp. 72°. Kocht man sehr lange mit viel Zinkstaub, so wird Tolylmercaptan abgespalten.

2. Mit Natrium und Alkohol: 1 g Di-*p*-tolyl-dithioäthylen wird in absol. Alkohol gelöst, die Lösung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, 2 g Natrium allmählich hinzugefügt und auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles Metall in Lösung gegangen ist. Darauf wird die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt und der Alkohol mit Wasserdampf abdestilliert. Die alkalische Lösung wird mit verd. Salzsäure angesäuert und erneut mit Wasserdampf destilliert. Im Kolben bleibt nur eine Spur einer organischen Substanz zurück, in der gekühlten Vorlage hat sich *p*-Tolylmercaptan abgeschieden. Es wird abfiltriert und das wäßrige Filtrat mit Äther ausgezogen. Im ganzen wird so eine Menge von 0.75 g Mercaptan gewonnen. Das Di-*p*-tolyl-dithioäthylen ist also fast quantitativ zu Tolylmercaptan aufgespalten worden.

3. Mit Zinn und Salzsäure: 2 g Di-*p*-tolyl-dithioäthylen werden in 50-proz. Alkohol gelöst und 2 g granuliertes Zinn und 20 ccm konz. Salzsäure hinzugegeben. Das Gemisch wird dann 3 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es wird vom ungelösten Zinn abfiltriert und mit Wasserdampf destilliert. Im Kolben bleibt ein in Wasser unlösliches Öl zurück, das beim Erkalten bald fest wird, Krystalle aus Alkohol, Schmp. 93°, unverändertes Di-*p*-tolyl-dithioäthylen. In der Vorlage findet sich *p*-Tolylmercaptan, das durch sein Bleisalz nachgewiesen wird. Das Di-*p*-tolyl-dithioäthylen ist also teils unter Bildung von Tolylmercaptan aufgespalten worden, teils unverändert geblieben.

### Di-*p*-tolyl-sulfid-sulfon-äthylen (XI).

Di-*p*-tolyl-dithioäthylen, in möglichst wenig Benzol gelöst, wird mit 5-proz. Kaliumpermanganat-Lösung unter tropfenweisem Zusatz von verd. Schwefelsäure und häufiger Kühlung mit Wasser geschüttelt.

<sup>1)</sup> Gabriel, B. 14, 804 [1881].

Bleibt die rote Farbe auch nach erneutem Zusatz von verd. Schwefelsäure und längerem Schütteln bestehen, so wird bis zur völligen Entfärbung mit Schwefeldioxyd übersättigt. Die trübe Lösung wird dann mehrmals mit Äther ausgeschüttelt; die Äther-Auszüge werden vereinigt und mit geglühter Pottasche getrocknet. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein Öl, das beim Behandeln mit 50-proz. Alkohol in der Kälte größtenteils erstarrt. Glänzende Nadeln aus 50-proz. Alkohol, Schmp. 114—115°, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer in Äther. Durch Brom in Chloroform-Lösung wird es nicht verändert, mit Phenyl-hydrazin in alkoholischer Lösung tritt keine Reaktion ein.

0.1021 g Sbst.: 0.2373 g CO<sub>2</sub>, 0.0510 g H<sub>2</sub>O. — 0.1104 g Sbst.: 0.1692 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 63.12, H 5.30, S 21.07.  
Gef. » 63.41, » 5.59, » 21.05.

#### Reduktion des Di-*p*-tolyl-sulfid-sulfon-äthylens zum Di-*p*-tolyl-sulfid-sulfon-äthan (XII).

1 g des Äthylen-Derivats wird in üblicher Weise mit Zinkstaub und Eisessig reduziert. Aus der essigsäuren Lösung krystallisiert das *p*-Tolyl-sulfid-sulfon-äthan; feine weiße Nadeln aus Alkohol, Schmp. 117—118°. Eine Mischung gleicher Mengen des neuen Stoffes und des bei 114—115° schmelzenden Di-*p* tolyl-sulfid-sulfon-äthylens zeigt einen Misch-Schmelzpunkt von 109—113°, der neue Stoff ist also trotz des naheliegenden Schmelzpunktes nicht identisch mit Di-*p*-tolyl-sulfid-sulfon-äthylen. Sie unterscheiden sich auch im Aussehen und in der Löslichkeit, das Äthan-Derivat ist in organischen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als das Äthylen-Derivat.

0.0989 g Sbst.: 0.2269 g CO<sub>2</sub>, 0.0558 g H<sub>2</sub>O. — 0.1104 g Sbst.: 0.1696 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 62.70, H 5.92, S 20.93.  
Gef. » 62.59, » 6.31, » 21.10.

#### Oxydation des Di-*p*-tolyl-sulfid-sulfon-äthans.

1 g der Substanz wird in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 1.5 g 30-proz. Wasserstoffsperoxyd und 10 ccm Wasser versetzt. Das Gemisch wird hierauf 1 Stde. auf dem Wasserbade auf 90° erwärmt. Nach dieser Zeit scheiden sich schon in der Wärme lange Nadeln von Di-*p*-tolyl-disulfonäthan (VII.) ab, deren Menge sich beim Erkalten rasch vermehrt. Krystalle aus Aceton oder viel Alkohol, Schmp. 199—200°, wie in der Literatur<sup>1)</sup> angegeben. Damit dürfte

<sup>1)</sup> A. 374, 100.

die Konstitution des Di-*p*-tolyl-sulfid-sulfon-äthans und -äthylens einwandfrei bewiesen sein.

#### Di-*p*-tolyl-sulfoxyd-sulfon-äthylen (XIV.)

entstand durch Oxydation des Di-*p*-tolyl-dithioäthylens mit 30-proz. Wasserstoffsperoxyd und Eisessig.

1. In der Kälte: Zu 2 g Di-*p*-tolyl-dithioäthylen, pulverisiert und in 15 ccm Eisessig gelöst, fügt man das Doppelte der berechneten Menge Wasserstoffsperoxyd hinzu und läßt das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur stehen. Nach 24 Stdn. ist die ganze Substanz in Lösung gegangen. Nach weiteren 4—5-mal 24 Stdn. hat sich aus der Lösung das Di-*p*-tolyl-sulfoxydsulfonäthylen abgeschieden. Krystalle aus Alkohol, Schmp. 122—123°, leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Äther. Es addiert kein Brom, reagiert aber mit Phenylhydrazin. Ein Zusatz von wenig verdünnter kalter Natronlauge zur alkoholischen Lösung der Substanz zeigt die für Sulfoxyde typische Gelbfärbung.

2. In der Wärme: 2 g Di-*p*-tolyl-dithioäthylen werden in 50 ccm Eisessig gelöst und wenig mehr als die berechnete Menge 30-proz. Wasserstoffsperoxydes zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann 5 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Aus Alkohol grobkörnige Krystalle von Di-*p*-tolyl-sulfoxyd-sulfon-äthylen, Schmp. 122—123°. Die Oxydation in der Wärme liefert stets schlechtere Ausbeuten als die Oxydation bei Zimmertemperatur.

0.1240 g Sbst.: 0.2738 g CO<sub>2</sub>, 0.0599 g H<sub>2</sub>O. — 0.1016 g Sbst.: 0.1465 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1136 g Sbst.: 0.26° Depression in 10 g Naphthalin.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 59.95, H 5.03, S 20.01, Mol.-Gew. 320.

Gef. » 60.24, » 5.41, » 19.80, » 306.

Als 2 g Di-*p*-tolyl-sulfoxyd-sulfon-äthylen in üblicher Weise mit Zinkstaub und Eisessig reduziert wurden, entstand das bereits erwähnte Di-*p*-tolyl-sulfid-sulfon-äthan (XII.). Feinkrystalline, nadlige Substanz aus Alkohol, Schmp. 117—118°; ein Misch-Schmelzpunkt zeigt keine Depression.

0.1201 g Sbst.: 0.2766 g CO<sub>2</sub>, 0.0667 g H<sub>2</sub>O. — 0.1048 g Sbst.: 0.1589 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 62.70, H 5.92, S 20.93.

Gef. » 62.83, » 6.22, » 20.82.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Di-*p*-tolyl-sulfoxyd-sulfon-äthylen.

2 g Sulfoxyd-sulfon werden in Alkohol gelöst und eine Lösung von 1 g Phenylhydrazin in Alkohol hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich stark. Nach dem Erkalten Abscheidung orangefarbener, glänzender Blättchen, die nach dem Umkrystallisieren und

Waschen mit Äther immer heller werden. In reinem Zustand bildet das Phenyl-hydrizon des *p*-Tolylsulfon-acetaldehyds (XIII.) schwach gelblich gefärbte Nadeln, Schmp. 144—145°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Benzol; löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit rubinroter Farbe, die bald verblaßt.

0.1014 g Sbst.: 0.2331 g CO<sub>2</sub>, 0.0525 g H<sub>2</sub>O. — 0.1010 g Sbst.: 8.5 ccm N (14°, 730 mm). — 0.1212 g Sbst.: 0.0964 g BaSO<sub>4</sub>, — 0.1312 g Sbst. in 10 g Naphthalin, 0.34° Depression.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 62.47, H 5.60, S 11.12, N 9.72, Mol.-Gew. 288.

Gef. » 62.71, » 5.79, » 10.92, » 9.62, » 270.

#### Di *p*-tolyl-disulfonäthylen (XV.).

5 g Di-*p*-tolyl-dithioäthylen werden in 125 ccm Eisessig gelöst, 80 ccm Wasser hinzugefügt und mit 20 g 30-proz. Wasserstoffsperoxyd versetzt. Das Gemisch wird dann 6 Stdn. auf dem Wasserbade auf 90° erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Di-*p*-tolyl-disulfonäthylen in langen, glänzenden Nadeln aus. Aus Alkohol umkristallisiert, Schmp. 149—150°; leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwerer in Äther; beim Erwärmen löst es sich in verd. Natronlauge zum Teil auf und fällt beim Erkalten unverändert wieder aus; reagiert mit Phenyl-hydrazin und wird durch 5-proz. Kaliumpermanganat-Lösung nicht angegriffen.

0.1402 g Sbst.: 0.2949 g CO<sub>2</sub>, 0.0594 g H<sub>2</sub>O. — 0.1079 g Sbst.: 0.1495 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2026 g Sbst.: 0.45° Depression in 10 g Naphthalin.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 57.11, H 4.80, N 19.06, Mol.-Gew. 336.

Gef. » 57.38, » 4.74, » 19.03, » 315.

Die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig führt zu dem schon mehrfach erwähnten Di-*p*-tolyl-disulfonäthan (VII.) vom Schmp. 199—200°.

0.1113 g Sbst.: 0.2331 g CO<sub>2</sub>, 0.0559 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 56.77, H 5.36.

Gef. » 57.14, » 5.62.

Bei der Einwirkung von Phenyl-hydrazin (2 g) auf das Di-*p*-tolyl-disulfonäthylen (3 g) in Alkohol tritt allmählich Erwärmung des Gemisches ein. Aus viel Alkohol seidenartige, farblose Nadelbüschel, Schmp. 159—160°. Nach Aussehen, Analyse und Löslichkeit identisch mit dem Phenyl-hydrazin-Salz der Toluol-*p*-sulfinsäure<sup>1)</sup>.

0.1109 g Sbst.: 0.2415 g CO<sub>2</sub>, 0.0642 g H<sub>2</sub>O. — 0.1005 g Sbst.: 0.0896 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1208 g Sbst.: 11.3 ccm N (15°, 743 mm).

<sup>1)</sup> Hälbig, J. pr. [2] 56, 218.

$C_{13}H_{16}O_2N_2S$ . Ber. C 59.06, H 6.10, N 10.60, S 12.13.  
Gef. » 59.41, » 6.36, » 10.84, » 12.25.

Aus dem alkoholischen Filtrat fällt beim langsamen Verdünnen mit Wasser in der Hauptsache eine gefärbte Substanz aus, die aus Alkohol in gelblichen Nadeln krystallisiert, Schmp. 144—145°, identisch mit dem oben erhaltenen Phenyl-hydrason des *p*-Tolyl-sulfon-acetaldehyds (XIII.).

0.1047 g Sbst : 8.9 ccm N (13°, 740 mm).

$C_{13}H_{16}O_2N_2S$ . Ber N 9.72. Gef. N 9.88.

Freiburg in Baden und Wien, Februar 1922.

---

### 128. R. Stoermer und E. Robert: Über das Verhalten der Crotonsäure im ultravioletten Licht (II).

[Aus d. Organ. Abteilung d. Chem. Instituts zu Rostock.]

(Eingegangen am 25. Februar 1922.)

In der unter dem gleichen Titel erschienenen Arbeit haben Stoermer und Stockmann<sup>1)</sup> mitgeteilt, daß Crotonsäure mit Hilfe der Schottischen Uviollampe sich nicht mit Sicherheit in Isocrotonsäure umlagern, daß sich aber die Elemente des Wassers, Methyl- und Äthylalkohols bei Bestrahlung durch ultraviolettes Licht leicht an die Doppelbindung addieren ließen. Da andererseits die Umlagerung des Crotonsäure-amids in Isocrotonsäureamid sehr leicht vor sich ging, so haben wir schon damals die Versuche mit reiner Crotonsäure an der Heräusschen Quarzlampe wieder aufgenommen und sind in der Tat zum Ziele gelangt, wenn auch bei dem spröden Verhalten dieser Säure eine Umlagerung nur zu einem kleinen Teile gelang<sup>2)</sup>. Da die Gewinnung reiner krystallisierter Isocrotonsäure bekanntlich mit großen Schwierigkeiten verbunden ist und in unserem Falle großen Materialaufwand erfordert hätte, so haben wir, wenn es uns auch bei einem Versuch geglückt ist, aus einer sehr reinen Isocrotonsäure-Fraktion die krystallisierte Säure beim Abkühlen zu erhalten, uns doch im ganzen darauf beschränkt, die *allo*-Säure in Form ihres leicht isolierbaren Amids abzuscheiden und auf diesem Wege die Ausbeute zu bestimmen.

---

<sup>1)</sup> B. 47, 1786 [1914].

<sup>2)</sup> Die Versuche konnten erst nach Beendigung des Krieges zum Abschluß gebracht werden.