

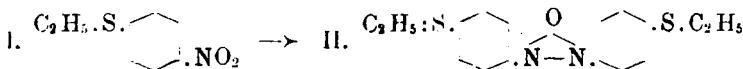
Chemismus der Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen¹⁾ besonders durch die Versuche mit gefunken Gasen nachgewiesen, daß eine Sauerstoffaktivierung bei der Reaktion beteiligt ist. Außerdem weisen sie darauf hin, daß die Oxydation des Stickstoffs durch Ozon zu Stickoxyd ein exothermer Vorgang ist. Diese beiden Gase reagieren aber unter gewöhnlichen Bedingungen nicht mit einander. Nach der in der letzten Mitteilung wiedergegebenen Versuchsanordnung der Hrn. Fischer und Hene liegen aber die Bedingungen für eine photochemische Reaktion ganz besonders günstig, da die Vereinigung des in einer Quarzcapillare gefunkenen und daher ozonisierten Sauerstoffs mit dem Stickstoff in unmittelbarer Nähe des intensiven Kondensator-Funkens stattfindet. Im Hochspannungsbogen selbst wirken die ultravioletten Strahlen ungeschwächt, ohne irgendwelche absorbierenden Materialien wie Quarz passiert zu haben. Es scheint daher, daß auch photochemische Tatsachen bei der Theorie der Luftverbrennung zur Erklärung der Abweichungen des Gleichgewichts von der thermodynamisch zu erwartenden Lage heranzuziehen sind.

Berlin, Chemisches Institut der Universität.

**99. K. Brand und A. Wirsing: Über Thiophenole. III:
Über *p,p'*-Azophenyl-methyl- und *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid.
(Eingegangen am 24. Februar 1913.)**

Vor kurzer Zeit haben wir in diesen Berichten²⁾ eine Untersuchung über *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid und seine Derivate veröffentlicht, die wir inzwischen ergänzt und auf *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid ausgedehnt haben. Die hierbei erhaltenen Resultate teilen wir im Folgenden mit.

Das schon von Blanksma³⁾ dargestellte *p*-Nitro-phenyl-äthylsulfid (I) erhielten wir aus *p*-Nitrophenylmercaptan-natrium und Bromäthyl. Beim Kochen mit methylalkoholischem Natron geht es in *p,p'*-Azoxyphenyl-äthyl-sulfid (II) über, das in seinen Eigenschaften dem *p,p'*-Azoxyphenyl-methylsulfid ähnelt:



Auch beim Schmelzen von *p,p'*-Azoxyphenyl-äthylsulfid bleibt die Erscheinung der flüssigen Krystalle aus, die Gattermann und

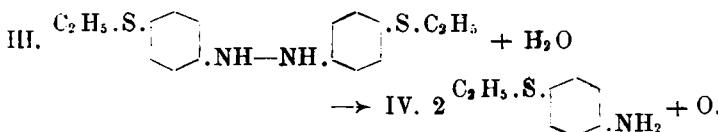
¹⁾ F. Fischer und E. Hene, B. 45, 3652 [1912]; 46, 603 [1913].

²⁾ B. 45, 1757 ff. [1912].

³⁾ R. 20, 400; s. a. L. Gattermann, C. 1913, I, 255; A. 893, 215 ff.

Ritschke¹⁾, sowie Lehmann²⁾ am *p,p'*-Azoxyphenetol beobachteten konnten. Während *p,p'*-Azoxyphenyl-methylsulfid beim Behandeln mit Dimethylsulfat glatt in die entsprechende Sulfoniumverbindung übergeht, ist es uns bisher nicht gelungen, Dimethylsulfat an *p,p'*-Azoxyphenyläthylsulfid anzulagern.

Das in gleicher Weise wie *p,p'*-Hydrazophenyl-methylsulfid dargestellte *p,p'*-Hydrazophenyl-äthylsulfid (III) wird wie ersteres von konzentrierter Salzsäure nicht in ein Diphenylaminlderivat umgelagert, sondern unter gleichzeitiger Bildung von Oxydationsprodukten in das schon von Auwers und Beger³⁾, sowie von Gordon Wickham Monier-Williams⁴⁾ erhaltene *p*-Aminophenyl-äthylsulfid (IV) verwandelt⁵⁾:



p-Aminophenyl-äthylsulfid erwies sich als weniger basisch als die entsprechende Methylverbindung. Wir hatten gehofft, durch Anlagerung von Dimethylsulfat an *p,p'*-Azophenyläthylsulfid und Umsetzung des Additionsproduktes mit Alkalihalogeniden zu Verbindungen vom Typus X.(CH₃)(C₂H₅)S.C₆H₄.N:N.C₆H₄.S(CH₃)(C₂H₅).X zu gelangen. Diese Verbindungen sind in stereochemischer Hinsicht interessant, da sie zwei asymmetrische Schwefelatome besitzen, die gleiche Atome bzw. Atomgruppen tragen. Leider haben sich Verbindungen der genannten Art bisher nicht darstellen lassen. Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid werden die beiden Äthylgruppen durch Methylgruppen ersetzt, und man erhält das schon früher beschriebene *p,p'*-Azophenyl-dimethyl-sulfoniummethylsulfat:



Reaktionen, bei denen die Alkylgruppe mit höherer Kohlenstoffatomzahl durch eine solche mit geringerer Anzahl Kohlenstoffatome ersetzt wird, sind ja schon öfter beobachtet worden⁶⁾. Auch die Anlagerung von Diäthylsulfat an *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid führte bisher nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Wohl reagieren beide Verbin-

¹⁾ B. **28**, 1744 ff. [1890]. ²⁾ B. **27**, 1738 [1884].

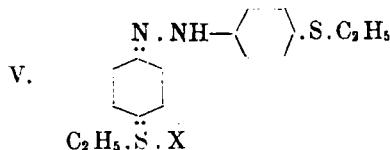
³⁾ C. **1906**, I, 1487; Soc. **89**, 273–280; P. Ch. S. **22**, 22–23; s. auch L. Gattermann, C. **1918**, I, 255; A. **393**, 215–234.

⁴⁾ Über das analoge Verhalten des *p,p'*-Hydrazophenetols vergl. P. Jacobson und Fr. Meyer, A. **287**, 219–220; **369**, 1–40.

⁵⁾ S. u. a. A. Cahours, B. **8**, 825 [1875].

dungen miteinander, doch scheinen dabei Zersetzungprodukte aufzutreten, welche das Ausbringen krystallisirter Verbindungen verhindern.

Mineralsäuren und starken organischen Säuren gegenüber verhält sich *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid genau so wie *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid. Es bildet mit ihnen blau gefärbte Salze, denen wir entsprechend den Ausführungen in unserer letzten Mitteilung¹⁾ die Formel



geben. Die Salze des *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfids scheinen aber noch weniger beständig zu sein als die der entsprechenden Methylverbindung. Während uns die Darstellung des festen trichloressigsäuren *p,p'*-Azophenyl-methylsulfids gelang, zersetzen sich die Krystalle des trichloressigsäuren *p,p'*-Azophenyläthylsulfids schon beim Absaugen. Die Gewinnung des schwefelsauren *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfids bot keine Schwierigkeiten. Es hat die Zusammensetzung $[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S.C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$. Mit Quecksilberchlorid, Ferri-chlorid und Zinttetrachlorid vereinigt sich *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid zu Doppelsalzen, welche den entsprechenden Derivaten des *p,p'*-Azophenyl-methylsulfids analog zusammengesetzt sind:

R.HgCl_2 ; — $[\text{R}]_2 \cdot \text{FeCl}_4$; — R.FeCl_3 ; — $[\text{R}]_2 \cdot \text{SnCl}_4$; — R.SnCl_4 ;
— $(\text{R} = \text{Cl.S(C}_2\text{H}_5\text{:C}_6\text{H}_4\text{:N.NH.C}_6\text{H}_4\text{.S.C}_2\text{H}_5\text{)})$.

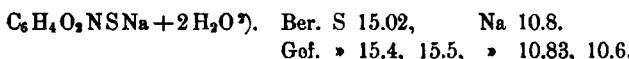
Experimenteller Teil. *p*-Nitrophenyl-mercaptan-natrium.

30 g fein pulverisiertes *p,p'*-Dinitro-diphenyl-disulfid²⁾ werden mit 80—100 ccm Alkohol in einem Rundkolben auf dem Wasserbade erhitzt und unter tüchtigem Umschütteln allmählich mit einer Lösung von 8—10 g Natriumhydroxyd und etwas mehr als $1/20$ Äquivalent Natriumsulfid $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$, — die Menge richtet sich nach dem Gehalt des angewandten Natriumsulfids an Na_2S — in wenig Wasser versetzt. Die Reaktionsflüssigkeit kommt ins Sieden und nach ganz

¹⁾ B. 45, 1757 ff. [1912].

²⁾ Nach Blanksma (C. 1901, I 1363) ist das Zerstäuben der Krystalle des *p,p'*-Dinitro-diphenyl-disulfids, das Blanksma bei 134° , wir aber bei 139 — 140° beobachteten (B. 45, 1763 [1912]), auf eine Krystallformänderung zurückzuführen.

kurzer Zeit ist das gesamte Dinitro-diphenyl-disulfid mit braunroter Farbe in Lösung gegangen¹⁾. Aus der erkaltenen Lösung scheidet sich das *p*-Nitrophenyl-mercaptopan-natrium in goldgelben, glänzenden Blättchen ab, die durch zweimaliges Umkristallisieren aus stark verdünntem Alkohol rein erhalten wurden.



Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz wenig oberhalb 100°. In Wasser löst es sich leicht mit orangegelber Farbe. Auf Zusatz von Säure zu der wässrigen Lösung wird diese farblos, und es scheidet sich *p*-Nitrophenyl-mercaptopan ab. Beim Stehen an der Luft nimmt die Lösung unter Abscheidung von *p,p'*-Dinitro-diphenyl-disulfid Sauerstoff auf.

p-Nitrophenyl-äthylsulfid (Formel I).

p-Nitrophenyl-äthylsulfid, das zuerst Blanksma³⁾ aus Nitrophenyl-mercaptopan-Salzen und Jodäthyl erhielt, stellten wir folgendermaßen dar. Die in der oben angegebenen Weise dargestellte Nitrophenyl-mercaptopan-natrium-Lösung wurde mit einem Überschuß von Bromäthyl versetzt und am Rückflußkühler mehrere Stunden auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit schied sich das *p*-Nitrophenyl-äthylsulfid in hellgelben Krystallen aus, die nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 44° zeigten. Blanksma⁴⁾ gibt den Schmelzpunkt des *p*-Nitrophenyl-äthylsulfids zu 40°, L. Gattermann⁵⁾ zu 44° an. Es empfiehlt sich für die Darstellung des *p*-Nitrophenyl-äthylsulfids möglichst reines *p,p'*-Dinitro-diphenyl-disulfid anzuwenden, da andernfalls unangenehm riechende Nebenprodukte auftreten.

¹⁾ Auch *o,o'*-Dinitro-diphenyl-disulfid geht beim Behandeln mit der entsprechenden Menge Natriumhydroxyd und Natriumsulfid in der von mir früher angegebenen Weise bis auf höchstens Spuren vollständig in Lösung. Ich habe mich hiervon neuerdings überzeugt und halte deshalb meine früheren Angaben (B. 42, 3463 [1909]) gegenüber der Bemerkung von M. Claasz (B. 45, 2425 [1912]), nach der ein beträchtlicher Rückstand ungelöst bleibt, aufrecht. Später werde ich nochmals auf die Angelegenheit zurückkommen.

Brand.

²⁾ Auch vom *p*-Nitrophenol ist ein mit zwei Molekülen Wasser krystallisierendes Natriumsalz bekannt. S. F. Beilstein, Handbuch d. org. Chem. II, 682.

³⁾ C. 1902, I, 417. R. 20, 399—410. ⁴⁾ s. o.

⁵⁾ L. Gattermann, C. 1913, I 255. A. 393, 215—234.

p,p'-Azoxyphenyl-äthylsulfid (Formel II).

15 g metallisches Natrium wurden in etwa 100 ccm Methylalkohol eingetragen und die siedende Lösung mit einer Lösung von 20 g *p*-Nitrophenyl-äthylsulfid in wenig Methylalkohol versetzt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde 3 Stunden im Sieden gehalten und dann genau so aufgearbeitet, wie bei der Herstellung des *p,p'*-Azoxyphenylmethylsulfids¹⁾ angegeben wurde. Aus heißem Eisessig oder Alkohol umkristallisiert wurde *p,p'*-Azoxyphenyl-äthylsulfid in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 97—98° erhalten.

$C_{16}H_{18}ON_2S_2$. Ber. C 60.37, H 5.66.

Gef. > 60.0, > 6.12.

In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist *p,p'*-Azoxyphenyl-äthylsulfid leicht löslich, in Wasser aber unlöslich. Die Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure nur gelb-bräunlich. Beim Behandeln des *p,p'*-Azoxyphenyl-äthylsulfids mit Dimethylsulfat konnte eine faßbare Sulfoniumverbindung nicht erhalten werden.

p,p'-Hydrazophenyl-äthylsulfid (Formel III).

p,p'-Hydrazophenyl-äthylsulfid wurde in derselben Weise gewonnen wie das schon früher beschriebene *p,p'*-Hydrazophenyl-methylsulfid²⁾. Aus einer Mischung von Benzol und Petroläther krystallisiert *p,p'*-Hydrazophenyl-äthylsulfid in fast farblosen Krystallen vom Schmp. 76°.

$C_{16}H_{20}N_2S_2$. Ber. C 63.16, H 6.58.

Gef. > 63.27, > 7.04.

In Alkohol, Äther und Benzol ist *p,p'*-Hydrazophenyl-äthylsulfid leicht, in Petroläther aber schwer löslich. Von Wasser wird es nicht aufgenommen. In alkalisch-alkoholischer Lösung wird Hydrazophenyl-äthylsulfid von Luft viel rascher als die entsprechende Methylverbindung oxydiert. Das hierbei entstehende *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid schmilzt bei 132°.

*Einwirkung von Salzsäure auf *p,p'*-Hydrazophenyl-äthylsulfid.*

2 Teile *p,p'*-Hydrazophenyl-äthylsulfid wurden mit 15 Tln. konzentrierter Salzsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der erkalteten Reaktionsflüssigkeit schied sich das *p*-Aminophenyl-äthylsulfid-Chlorhydrat in Krystallen ab, aus denen nach dem Absaugen *p*-Aminophenyl-äthylsulfid durch Behandeln mit Am-

¹⁾ B. 45, 1763 [1912].

²⁾ B. 45, 1765 [1912].

moniak in Freiheit gesetzt wurde. Die violett-braune ölige Base wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung, nach dem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat, vom Äther befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei etwa 12 mm Druck ging die Base bei 165° über. Sie stellt so ein fast farbloses, stark lichtbrechendes Öl dar, das sich an der Luft rasch braun färbt.

$C_8H_{11}SN$. Ber. S 20.9. Gef. S 20.9, 20.7.

p-Aminophenyl-äthylsulfid wurde schon von Auwers und Beger¹⁾ sowie von Gordon Wickham Monier-Williams²⁾ erhalten. Neuerdings hat es auch L. Gattermann³⁾ beschrieben. Das salzaure *p*-Aminophenyl-äthylsulfid schmilzt nach vorherigem Sintern bei 188° unter Zersetzung.

Schon beim Aufbewahren im Exsiccator gibt das Salz einen Teil seiner Salzsäure ab, deshalb wurde sein Gehalt an Chlor stets etwas zu niedrig gefunden.

$C_8H_{12}NSCl$. Ber. Cl 18.7. Gef. Cl 17.3, 17.7, 17.4.

In Wasser löst sich das Salz nicht klar auf, da es hydrolytisch in Salzsäure und freie Base gespalten wird. *p*-Aminophenyl-äthylsulfid ist weniger basisch als *p*-Aminophenyl-methylsulfid.

p-Acetaminophenyl-äthylsulfid, *p*-Acetaminophenyl-äthylsulfid erhält man, wenn man die mit Natriumacetat versetzte wäßrige Lösung von salzaurem *p*-Aminophenyl-äthylsulfid mit Essigsäureanhydrid schüttelt, oder wenn man die freie Base mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid kocht. Die aus Wasser oder sehr verdünntem Alkohol umkristallisierte Verbindung schmilzt entsprechend den Angaben von L. Gattermann⁴⁾ bei 116°.

$C_{10}H_{13}ONS$. Ber. S 16.41. Gef. S 16.2, 16.18.

p, p'-Azophenyl-äthylsulfid.

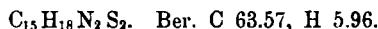
Zur Herstellung von *p, p'*-Azophenyl-äthylsulfid wurde zunächst das *p*-Nitrophenyl-äthylsulfid in der früher⁵⁾ angegebenen Weise mit Zink und Natronlauge zum *p, p'*-Hydrazophenyl-äthylsulfid reduziert. Die erhaltene fast farblose Lösung des *p, p'*-Hydrazophenyl-äthylsulfids wurde nach dem Filtrieren unter Einleiten von Luft auf dem Wasserbade gekocht. Beim Erkalten schied sich aus der rotgefärbten Lösung *p, p'*-Azophenyl-äthylsulfid in Form prächtig leuchtender orangefarbener Krystallblättchen ab. Sie wurden abgesaugt, mit Al-

¹⁾ s. o. ²⁾ s. o. ³⁾ C. 1918, I 255. A. 893, 215—234.

⁴⁾ C. 1918, I, 255; A. 893, 215—234; s. a. Auwers und Beger, B. 27, 1739 [1894].

⁵⁾ B. 45, 1785 [1912].

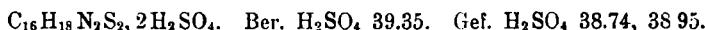
kohol und Wasser gewaschen und aus heißem Eisessig, Essigester oder aber Benzol umkristallisiert. So wurde *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid schließlich in orangefarbenen Krystallen erhalten, welche bei 132° zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen.



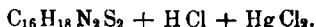
Gef. » 63.80, » 6.47.

p,p'-Azophenyl-äthylsulfid zeigt ganz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die entsprechende Methylverbindung, doch ist es im allgemeinen leichter löslich als letzteres. Mit starken organischen Säuren, z. B. Trichlor-essigsäure sowie mit Mineralsäuren gibt *p,p'*-Azophenyläthylsulfid intensiv blaugefärbte Lösungen. Seine prachtvoll krySTALLisierenden Salze mit Salzsäure und mit Trichlor-essigsäure zerSETzen sich schon beim Absaugen, so daß sie bisher in fester Form nicht erhalten werden konnten.

Schwefelsaures Azophenyl-äthylsulfid, HO.SO₂.O.(C₂H₅)S : C₆H₄:N.NH.C₆H₄.S(C₂H₅), H₂SO₄. (Vergl. Formel V.) Zu einer heißen Lösung von *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid in wenig heißem Eisessig wurden je nach der angewandten Menge einige Tropfen oder ccm konzentrierter Schwefelsäure gegeben. Beim Erkalten krySTALLisieren aus der tiefblauen Lösung prachtvoll metallglänzende, grüne Nadeln, die nach dem Absaugen und Abpressen auf Ton im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurden. Zur Analyse wurde das Salz rasch abgewogen, mit kochendem Wasser zerSETzt, das abgeschiedene *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid abfiltriert und im Filtrat die Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt.



Salzsaurer *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid-Quecksilberchlorid, Cl.(C₂H₅)S : C₆H₄:N.NH.C₆H₄.S.C₂H₅ + HgCl₂. 1 g *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid wurde in wenig heißem Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1 g Mercurichlorid in Eisessig versetzt. Zu der aufgekochten und filtrierten Mischung wurden 10 ccm konzentrierte Salzsäure gegeben. Beim Erkalten schieden sich dunkel violett gefärbte Nadelchen ab, welche nach dem Absaugen und Abpressen auf Ton im Exsiccator getrocknet wurden. Von Wasser wird das Salz sofort in seine Komponenten gespalten.



Ber. Hg 32.81, Cl 17.47.

Gef. » 32.60, 32.96, 32.38, • 17.29, 17.90, 17.53.

p,p'-Azophenyl-äthylsulfid-Chlorhydrat-Ferrichlorid, Cl.(C₂H₅).S : C₆H₄:N.NH.C₆H₄.S.C₂H₅ + FeCl₃. Eine heiße Lösung von 1 g *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid in Eisessig wurde mit einer solchen von überschüssigem Ferrichlorid in Eisessig versetzt und die Mischung nach dem Aufkochen filtriert. Aus dem erkaltenen Filtrat krySTALLisiert das Doppelsalz in intensiv grün gefärbten, metallisch glänzenden Blättchen aus, die rasch abgesaugt und mit Eisessig gewaschen wurden. Nach dem Abpressen auf Ton

wurden sie über Schwefelsäure getrocknet. Wasser und auch feuchte Luft zerlegen das Salz in seine Komponenten. Bei seiner Herstellung ist unbedingt ein Überschuß von Ferrichlorid anzuwenden.

$[C_{16}H_{18}N_2S_2, HCl, FeCl_3]$. Ber. Fe 11.18, Cl 28.34.
Gef. » 10.98, 10.90, » 27.88, 27.94.

Di-*p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid-Chlorhydrat-Ferrichlorid, $[Cl.(C_2H_5)S:C_6H_4:N.NH.C_6H_4.S.C_2H_5]_2 + FeCl_3$. Ungefähr die berechneten Mengen von *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid (1 g) und Ferrichlorid (0.3 g) werden in wenig heißem Eisessig gelöst und die Lösungen mit einander gemischt. Aus der aufgekochten und filtrierten Mischung schieden sich nach Zusatz von 10 ccm konzentrierter Salzsäure beim Erkalten schöne dunkelgrüne Nadelchen ab, welche abgesaugt und mit wenig Salzsäure haltendem Eisessig gewaschen wurden. Nach dem Abpressen auf Ton wurden sie im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Bei der Herstellung dieses Salzes kommt es vor allen Dingen auf die Anwendung möglichst hoch konzentrierter Lösungen an.

$[C_{16}H_{18}N_2S_2, HCl]_2, FeCl_3$. Ber. Fe 6.67, Cl 21.14.
Gef. » 6.90, 6.91, » 20.27, 20.83.

Von Wasser wird auch dieses Salz in seine Komponenten zerlegt.

***p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid-Chlorhydrat-Staunichlorid,** $Cl.(C_2H_5)S:C_6H_4:N.NH.C_6H_4.S.C_2H_5 + SnCl_4$. 1 g *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid wurde in wenig Eisessig heiß gelöst, mit einigen ccm Zinntetrachlorid versetzt und die Lösung aufgekocht. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten prächtig grüne Krystallblättchen ab, die nach dem Absaugen und Abpressen auf Ton in der üblichen Weise getrocknet wurden. Von Wasser und auch von feuchter Luft wird die Verbindung in ihre Komponenten gespalten. Zur Analyse wurde das Salz mit verdünnter Salzsäure aufgekocht, das *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid abgesaugt, im Filtrat das Zinn als Zinnsulfid gefällt und als Zinnoxyd zur Wägung gebracht.

$C_{16}H_{18}N_2S_2, HCl + SnCl_4$. Ber. Sn 19.7. Gef. 20.07, 19.85.

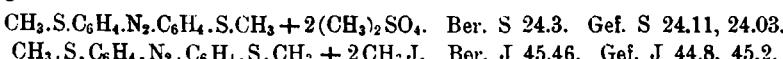
Di-*p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid-Chlorhydrat-Staunichlorid, $[Cl.C_2H_5.S:C_6H_4:N.NH.C_6H_4.S.C_2H_5]_2 + SnCl_4$. Zu einer konzentrierten heißen Lösung von *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid in Eisessig wurden einige ccm Zinntetrachlorid und konzentrierte Salzsäure gegeben. Aus der filtrierten Lösung schieden sich beim Erkalten prachtvoll dunkelgrüne Nadelchen ab, die nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Salzsäure haltigem Eisessig über Schwefelsäure getrocknet wurden.

$[C_{16}H_{18}N_2S_2, HCl]_2 + SnCl_4$. Ber. Sn 12.6. Gef. Sn 13.08, 12.9.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid.

Dimethylsulfat reagiert sowohl beim Erwärmen auf dem Wasserbade ohne Anwesenheit eines Verdünnungsmittels, als auch in Gegen-

wart von Chloroform mit *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid. Am raschesten verläuft aber die Einwirkung, wenn man beide Stoffe im Reagensglas über freier Flamme gerade bis zum Sieden erhitzt. Hierzu sind nur wenige Augenblicke erforderlich. Auf Zusatz von etwas Alkohol zur Reaktionsflüssigkeit scheiden sich dann hellrote Krystallchen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 158° schmelzen. Die wäßrige Lösung gibt auf Zusatz von Kaliumjodid ein Sulfoniumjodid, das bei 158—160° schmilzt. Obgleich der Schmelzpunkt der Verbindung mit dem des *p,p'*-Azophenyl-dimethyl-sulfoniumjodids, der bei 174—175¹⁾ liegt, nicht übereinstimmt, so sind die beiden Verbindungen nach den folgenden Analysen doch identisch mit einander. Die Schmelzpunktsdifferenz ist wohl darauf zurückzuführen, daß die aus *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid erhaltene Verbindung nicht ganz rein war. Im Folgenden sind die gefundenen Analysenwerte neben die für die Dimethyl- bzw. Diäthylsulfonium-Verbindungen berechneten gesetzt:



Di-*p,p'*-Azophenyl-methylsulfid-Chlorhydrat-Stannichlorid,
 $[\text{Cl}.\text{CH}_3\text{S.C}_6\text{H}_4\text{N.NH.C}_6\text{H}_4\text{S.CH}_3]_2 + \text{SnCl}_4.$

In unserer letzten Mitteilung¹⁾ haben wir schon darauf hingewiesen, daß salzaures *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid außer dem schon beschriebenen Salz der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2$, $\text{HCl} + \text{SnCl}_4$ noch ein anderes Salz mit Zinn-tetrachlorid bildet. Wie die Untersuchung ergab, entspricht dieses der unter der Überschrift angegebenen Formel.

Zu einer Lösung von 1 g *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid in wenig heißem Eisessig wurden einige ccm Zinn-tetrachlorid und konzentrierte Salzsäure gegeben und die Mischung filtriert. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten prächtig smaragdgrüne Nadelchen aus, die nach dem Absaugen und Abpressen auf Ton über Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Zinnbestimmung erfolgte in der oben beschriebenen Weise.



***p,p'*-Azophenyl-dimethylsulfonium-methylsulfat,**
 $\text{H}_2\text{C.O.SO}_2\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{S.C}_6\text{H}_4\text{N:N.C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{O.SO}_2\text{O.CH}_3.$

Die Herstellung der schon früher beschriebenen²⁾ Verbindung erfolgt, wie wir inzwischen fanden, bequemer in der folgenden Weise.

¹⁾ B. 45, 1770 [1912].

²⁾ B. 45, 1770 [1912].

p,p'-Azophenyl-methylsulfid und Dimethylsulfat werden im Reagensglase einen Augenblick zum Sieden erhitzt. Aus der mit etwas Alkohol versetzten Reaktionsflüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die Sulfoniumverbindung in fast reinem Zustande ab. Von den früher beschriebenen Krystallen unterscheiden sich die so erhaltenen durch eine etwas hellere Farbe. Es ist diese Verschiedenheit wohl lediglich eine Folge der verschiedenen Größe der Kry stallaggregate. Ihr Schmelzpunkt liegt ebenfalls bei 174—175°.

Behandelt man methylschwefelsaures *p,p'*-Azophenyl-dimethylsulfonium mit Natronlauge, so geht es in eine neue Verbindung über, die den gleichen Schwefelgehalt wie das methylschwefelsaure *p,p'*-Azophenyl-dimethylsulfonium hat, sich von diesem aber außer durch eine geringere Löslichkeit auch durch eine Reihe anderer Eigenschaften unterscheidet. Die Untersuchung der neuen Verbindung ist noch nicht abgeschlossen.

$C_{18}H_{26}O_8N_2S_4$. Ber. S 24.33. Gef. S 24.00, 24.06.

Gießen, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Berichtigung.

Jahrgang 48, Heft 13, S. 2578, 149 mm v. o., statt »vom Schmp. 198°« lies:
»vom Schmp. 205—206° (vgl. Soc. 79, 1354)«.
