

436. Julius v. Braun und Karl Weißbach:
Zur Kenntnis der organischen Sulfon- und Sulfinsäuren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1930.)

Die von Carbonsäuren sich ableitenden Imidchloride $R.C(Cl):N.R'$ sind charakterisiert: 1. durch ihre leichte Bildung aus Amidien $R.CO.NH.R$, 2. durch die große Reaktionsfähigkeit des Chlors, die primär wohl auf die Additionsfähigkeit der C:N-Doppelbindung zurückzuführen ist, und 3. durch die Leicht-Veränderlichkeit derjenigen Glieder, die sich von nicht-aromatischen Säuren mit benachbart zu CO befindlichem H ableiten; diese Veränderlichkeit ist, wie in den letzten Jahren exakt bewiesen werden konnte¹⁾, auf die Atom-Verschiebung $>CH.C(Cl):N.R' \rightarrow >C:C(Cl).N(R').H$ zurückzuführen, beruht also auch auf einer, und zwar intramolekularen, Addition an C:N.

Im Gegensatz zu den zahlreichen Arbeiten, die das Gebiet der Carbonsäure-imidchloride betreffen, sind Versuche zur Darstellung von Sulfinsäure-imidchloriden $R.S(Cl):N.R'$ unseres Wissens überhaupt noch nicht angestellt worden, und im Gebiet der Sulfonsäuren findet sich in der Literatur nur ein Versuch verzeichnet, aus dem hervorgeht, daß die Verhältnisse hier wohl wesentlich anders als bei den Carbonsäuren liegen: die Einwirkung von PCl_5 auf das Benzol-sulfanilid, $C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_5$, tritt erst beim längeren Erhitzen ein, die Gruppe $-SO_2.NH-$ bleibt aber dabei intakt, es findet nur Chlorierung eines der Benzolkerne statt²⁾. Geht man zum Benzol-sulfon-äthylamid, $C_6H_5.SO_2.NH.C_2H_5$, über, so findet, wie wir feststellten, in der Kälte auch keine Umsetzung statt, sie beginnt erst beim Erwärmen auf 100° , verläuft sehr träge und führt, indem offenbar auch eine Chlorierung außerhalb der Gruppe $-SO_2.NH-$ einsetzt, zu einem schwer entwirrbaren, im Hochvakuum in weiten Grenzen ($100-170^\circ$) siedenden, öligen Gemisch von Stoffen.

Unsere Hoffnung, daß man zu durchsichtigeren Verhältnissen kommen würde, sobald man von einer Gegenwart aromatischer Bestandteile absehen würde, ging ganz in Erfüllung. Unsere Versuche, die wir auf monoalkylierte (in erster Linie mono-äthylerte) Amide der *n*-Butyl-, Isoamyl- und Cyclohexyl-sulfonsäure ausdehnten, zeigten nämlich Folgendes: Die Einwirkung von PCl_5 auf Verbindungen wie $C_4H_9.SO_2.NH.C_2H_5$ usw. verläuft erheblich träger als auf Amide von nicht-aromatischen Carbonsäuren, läßt sich aber ohne Zuhilfenahme extremer Bedingungen erzwingen; sie führt zu Verbindungen die die erwartete Zusammensetzung, z. B. $C_4H_9.S(:O)(Cl):N.C_2H_5$, besitzen, uns aber zunächst in hohem Maße durch ihre Eigenschaften überraschten: sie sind im Gegensatz zu den Carbonsäure-imidchloriden wärme-beständig und daher destillierbar und ihr Chlor ist auffallend wenig reaktionsfähig; mit Wasser und Alkohol setzen sie sich nur sehr träge, mit Aminen fast gar nicht um. Damit steht in Übereinstimmung, daß die Einwirkung von überschüssigem PCl_5 nur sehr träge zu einer Chlorierung an dem zu $-S(:O)(Cl)<$ benachbarten C-Atom führt. Läßt man noch mehr PCl_5 und noch energischer einwirken, so geht schließlich

¹⁾ J. v. Braun, F. Jostes u. W. Münch, B. 60, 92 [1927].

²⁾ Wallach u. Huth, B. 9, 425 [1876]; Roper, Thomsen, Cohen, Journ. chem. Soc. London 85, 373 [1904].

die Gruppe $>\text{C.S}(\text{O})(\text{Cl}):\text{N} -$ in $>\text{C.SCl}_3:\text{N} -$ über, und von den nunmehr am Schwefel befindlichen drei Chloratomen erweisen sich die zwei zuletzt eingeführten — aber nur diese — als so reaktionsfähig, wie es das Chlor in Carbonsäure-imidchloriden ist: schon kaltes Wasser verwandelt die Gruppe in $>\text{C.S}(:\text{O})(\text{Cl}):\text{N} -$.

Wir glauben, daß man alle diese auf den ersten Blick befremdlichen Erscheinungen, die auf eine geringe Additionsfähigkeit der S:N-Doppelbindung in $\text{R.S}(:\text{O})(\text{Cl}):\text{N.R}'$ hinweisen, vernünftig deuten kann, wenn man in diesen „Sulfon-imidchloriden“ eine solche Doppelbindung überhaupt negiert und annimmt, daß S:O und S:N gemeinsam den Dreiring I bilden. Vom Standpunkt der Elektronen-Theorie und der modernen Theorie der semipolaren Bindung liegt eine solche Annahme besonders nahe, da II dann zu III wird, was praktisch auf die Dreiring-Formel IV hinauskommt.



Wir haben ursprünglich gehofft, wir würden durch die Bestimmung des Parachors unsere Auffassung stützen können, da die Parachor-Werte je nachdem, wie man sich die Gruppe $>\text{SON} -$ gebaut denkt, stark verschieden ausfallen; wir mußten aber leider feststellen, daß in dieser Gruppe von Verbindungen die üblichen Parachor-Konstanten versagen: schon bei den Sulfon-amiden erhält man bei der Messung Zahlen, die stark von den errechneten abweichen. Wir werden auf diese Frage, ohne sie im Versuchs-Teil zu berühren, demnächst in anderem Zusammenhang zurückkommen.

Wenn nun die Ursache für die Abweichung der „Sulfon-imidchloride“ vom Imidchlorid-Typus in der Gegenwart des Sauerstoffs und der dadurch bedingten Dreiring-Struktur liegt, so war bei den Amidinen der Sulfinsäuren ein den Carbonsäuren analoges Verhalten zu PCl_5 zu erwarten; damit stimmten unsere Versuche ganz überein: Verbindungen wie $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}.\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_5$ reagieren mit PCl_5 leicht unter Bildung von HCl , POCl_3 und flüssigen, stürmisch mit Wasser reagierenden, chlor-haltigen Produkten, die selbst im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar sind und sich somit voll und ganz den Imidchloriden der Carbonsäuren zur Seite stellen.

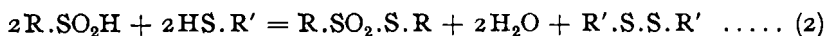
Die Darstellung der Amide mehrerer nicht-aromatischer Sulfinsäuren haben wir benutzt, um im Bereich dieser Verbindungen einer Frage nachzugehen, die bisher nur bei der Benzol-sulfinsäure experimentell geprüft worden ist, nämlich ihrer Fähigkeit zur Dismutation. Vor längerer Zeit schon hat Otto gezeigt, daß $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2\text{H}$ z. T. in $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_3\text{H}$, z. T. in das sog. Diphenyldisulfoxyd übergeht, dem heute nicht mehr die Formel $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}.\text{SO}.\text{C}_6\text{H}_5$, sondern die Formel des Thio-sulfonsäure-esters $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2.\text{S}.\text{C}_6\text{H}_5$ erteilt wird. Das unzersetzte Destillieren der Sulfonsäuren $\text{C}_4\text{H}_9.\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}.\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_{11}.\text{SO}_3\text{H}$ hat uns erlaubt, in der nicht-aromatischen Reihe diese nach der Gleichung:



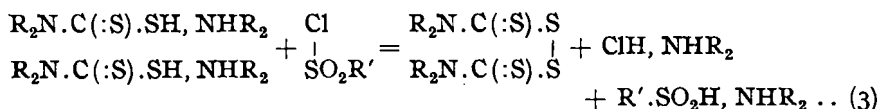
verlaufende Disproportionierung, die sich schon bei wenig erhöhter Temperatur mit erheblicher Geschwindigkeit abspielt, quantitativ zu verfolgen, und wir wurden weiterhin zur Untersuchung der Frage geführt, ob in

³⁾ B. 10, 2182 [1877], 11, 2070 [1878].

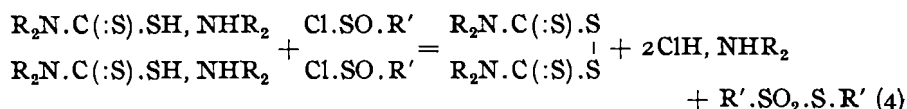
Gleichung 1 das eine Molekül Sulfinsäure, das sich auf Kosten der zwei anderen oxydiert, nicht durch andere leicht oxydable Stoffe ersetzt werden kann: während Brenzcatechin und Hydrochinon hier nicht in nachweisbarem Umfang die Rolle von Sauerstoff-Acceptoren übernehmen, ist das bei Sulfhydrylverbindungen der Fall: denn in ihrer Gegenwart tritt an Stelle von 1 die Reaktion 2 in Erscheinung:



Sulfinsäure-ester und Sulfinsäure-chloride erweisen sich beim Erwärmen für sich — im Gegensatz zu den freien Säuren — als verhältnismäßig sehr beständig; man kann aber bei den Chloriden leicht eine zu dem Oxydations-Niveau der Thiosulfonsäure-ester führende Umformung verwicklichen, wenn man Natriummercaptive, oder, was bequemer ist, dithio-carbaminsäure Salze als Sauerstoff-Acceptoren verwendet: während Sulfochloride durch dithio-carbaminsäure Salze nach der Gleichung:

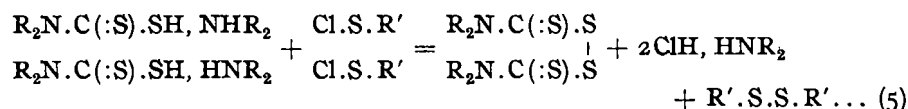


glatt zu Sulfinsäuren reduziert werden⁴⁾, spielt sich bei Sulfinsäure-chloriden die Reduktion nach der Gleichung ab:



ohne daß etwa nach einem zu (3) analogen Vorgang das Herabgleiten des Sulfinsäure-chlorids auf das Niveau einer Sulfensäure $R'.S.OH$ festzustellen wäre.

Zur Abrundung dieser Reihe von Beobachtungen haben wir schließlich unsere Versuche noch auf die Sulfensäure-Gruppe selbst ausgedehnt und am Beispiel von $NO_2(p).C_6H_4.S.Cl$ festgestellt, daß das Chlorid einer Sulfensäure mit dithio-carbaminsäuren Salzen nach der Gleichung 5 reagiert:



also ein ähnliches Herabgleiten auf ein niederes Oxydations-Niveau, wie das Chlorid einer Sulfinsäure, nicht aber einer Sulfonsäure, erleidet; es ist bemerkenswert, daß die Umsetzung hier, indem sie analog zu (4) und nicht zu (3) verläuft, nur bis zur Disulfid- und nicht, wie man vielleicht hätte erwarten sollen, bis zur Sulfhydryl-Stufe führt.

Beschreibung der Versuche.

Das für unsere Versuche erforderliche Ausgangsmaterial stellten wir dar, indem wir Alkylbromide (*n*-Butyl-, Isoamyl- und Cyclohexylbromid) in der bekannten Weise in Äther mit Magnesium umsetzten, unter guter Kühlung schweflige Säure einleiteten, bis sich der Nieder-

⁴⁾ J. v. Braun u. W. Kaiser, B. 56, 549 [1923].

schlag nicht mehr vermehrte, ihn scharf absaugten, mit Äther auswuschen und das beigemengte Magnesiumhalogenid durch Verrühren mit etwas kaltem Wasser entfernten. Das rohe sulfinsaure Magnesium wurde, um zu den freien Sulfinsäuren und ihren Derivaten zu gelangen, in wenig Wasser suspendiert, unter sehr guter Kühlung konz. Salzsäure bzw. Schwefelsäure zugesetzt, das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, die Sulfinsäure dem Äther mit Soda entzogen, nochmals mit Säure freigemacht, wieder in Äther aufgenommen und der Äther bei tiefer Temperatur durch einen trocknen Luftstrom entfernt.

Die in Wasser nicht ganz leicht löslichen, auch in der Kälte nur kurze Zeit unverändert haltbaren Sulfinsäuren ließen sich, wenn man sie sofort nach der Darstellung unter guter Kühlung mit überschüssigem Thionylchlorid versetzte, 12 Stdn. stehen ließ und die Reaktionsmasse einer Destillation unterwarf, in die unzersetzt siedenden und unschwer rein zu fassenden Sulfonsäure-chloride überführen; diese gingen durch Behandlung mit Alkohol in die wärme-beständigen, ohne Zersetzung destillierbaren Sulfonsäure-ester und durch Umsetzung mit Aminen (in ätherischer Lösung) in die ebenso wärme-beständigen Sulfonsäure-amide über.

Um in die Sulfonsäure-Reihe zu gelangen, wurde das in Wasser suspendierte, rohe sulfinsaure Magnesium in der bekannten Weise mit 5-proz. Permanganat bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt, das Magnesium mit Pottasche ausgefällt, das Filtrat vom Magnesiumcarbonat zur Trockne eingedampft und das sulfonsaure Kalium dem Rückstand mit Alkohol entzogen. Seine Umsetzung mit PCl_5 lieferte das Sulfonsäure-chlorid, das weiterhin zu den Sulfonsäure-amiden führte. Zur Darstellung der freien Sulfonsäuren fanden wir es am einfachsten, das Säure-chlorid mehrere Stunden mit wäßrigem Alkohol auf dem Wasserbade zu erwärmen, einzudampfen und den aus der Sulfonsäure bestehenden Rückstand im Hochvakuum zu destillieren^{4*)}: es ist bemerkenswert (vergl. weiter unten die Zahlenbelege), wie hoch die Siedepunkte der Sulfonsäuren im Vergleich zu den Siedepunkten ihrer *N*-monoalkylierten Amide mit kleinen *N*-Alkylresten liegen, während in der Gruppe der Carbonsäuren ein solches monoalkyliertes Amid stets höher als die zugehörige Säure zu siedepflegt: es ist denkbar, daß bereits in den Amiden der Sulfonsäuren die Dreiring-Gruppierung IV, die wir, wie in der Einleitung erwähnt, für die Sulfonimidchloride annehmen, vorliegt.

Sulfinsäuren und ihre Derivate.

Läßt man die nach dem Verdunsten des Äthers in flüssiger Form zurückbleibende *n*-Butyl-sulfinsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so zeigt sich, daß sie sich schon nach kurzer Zeit nicht mehr klar in Wasser löst; bei 100° kann die Disproportionierung, die wir selbstverständlich in

^{4*)} Anmerkung bei der Korrektur: Wie wir inzwischen festgestellt haben, lassen sich auch die aromatischen Sulfonsäuren nicht nur, wie vor Jahren Krafft und Wilke, B. 33, 3207 [1900], gezeigt haben, im Vakuum des Kathodenlichts, sondern auch im Ölpumpen-Vakuum so gut wie unzersetzt destillieren: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_3\text{H}$, Sdp._{0.1} 171—172°, $\text{CH}_3(\text{p})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}$, Sdp._{0.1} 185—187°. Auf die mannigfache Verwendbarkeit dieser so leicht zugänglichen, ungeheuer hygroskopischen Verbindungen werden wir später zurückkommen.

einer indifferenten Atmosphäre (Stickstoff) vornahmen, in etwa 1 Stde. zu Ende geführt werden: das ursprünglich hellgelbe und bei der Reaktion nur wenig dunkler gewordene Öl liefert als wasser-unlöslichen Teil eine ziemlich leicht bewegliche, fast farblose Flüssigkeit, die unter 0.2 mm, nach einem ganz geringen Vorlauf und kaum einen Rückstand hinterlassend, bei 126 — 128° siedet und die Zusammensetzung des Butylesters der *n*-Butylthiosulfonsäure, $C_4H_9 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_4H_9$, besitzt.

0.1508 g Sbst.: 0.2516 g CO_2 , 0.1209 g H_2O . — 0.1580 g Sbst.: 0.3460 g $BaSO_4$.

$C_8H_{18}O_2S_2$. Ber. C 45.71, H 8.57, S 30.47. Gef. C 45.52, H 8.97, S 30.07.

Das in Wasser mit stark saurer Reaktion Gelöste hinterbleibt nach dem Abdunsten gleichfalls in flüssiger Form, siedet unter 0.2 mm bei 145° und erweist sich als *n*-Butyl-sulfonsäure.

0.1456 g Sbst.: 0.1848 g CO_2 , 0.0970 g H_2O .

$C_4H_{10}O_3S$. Ber. C 34.78, H 7.25. Gef. C 34.63, H 7.46.

Die Sulfonsäure und den Thio-ester konnten wir bei mehreren Versuchen in sehr annähernd äquimolekularem Verhältnis fassen (z. B. 2.2 g Ester und 1.2 g Säure); Zusatz von Hydrochinon oder Brenzcatechin war auf den Verlauf der Dismutation ohne Einfluß.

Das aus frisch bereiteter Butyl-sulfinsäure mit $SOCl_2$ in der oben beschriebenen Weise dargestellte *n*-Butyl-sulfinsäurechlorid, $C_4H_9 \cdot SO \cdot Cl$, hinterbleibt nach dem Absaugen des überschüssigen Thionylchlorids als hellgelbe, dünne Flüssigkeit, die fast der gesamten Menge nach, ohne nennenswerten Nachlauf, unter 0.1 mm bei 38°, unter 12 mm bei 78° siedet und analysenrein ist.

0.1722 g Sbst.: 0.1793 g $AgCl$. — C_4H_9OSCl . Ber. Cl 25.27. Gef. Cl 25.75.

Es besitzt stechenden Geruch, raucht an feuchter Luft und wird durch Wasser energisch, viel energischer als das weiter unten beschriebene Butylsulfochlorid hydrolysiert. Bei Abwesenheit von Sauerstoff ist es haltbar und wird auch beim Erwärmen nicht in nachweisbarem Umfang disproportioniert. Beim Stehen in Berührung mit trockener Luft nimmt es langsam Sauerstoff auf und verwandelt sich in das höhersiedende *n*-Butyl-sulfonylchlorid: bei einer Probe, die wir 5 Wochen stehen ließen, konnten wir eine restlose Umwandlung erzielen (Sdp.₁₁ 90°; $C_4H_9SO_2Cl$ ber. Cl 22.68, gef. Cl 23.02).

Die gleiche Oxydierbarkeit und Unfähigkeit zur Dismutation stellten wir fest beim Äthylester, der leicht aus dem Chlorid bei der Behandlung mit absol. Alkohol entsteht, einen charakteristischen Ester-Geruch besitzt und unter 13 mm bei 85° siedet, sowie beim Äthylamid, $C_4H_9 \cdot SO \cdot NH \cdot C_2H_5$, das flüchtig ist und den Sdp.₁₀ 108—110° besitzt.

0.1467 g Sbst.: 0.2606 g CO_2 , 0.1326 g H_2O .

$C_6H_{16}ONS$. Ber. C 48.32, H 10.07. Gef. C 48.46, H 10.10.

Bringt man das Amid mit PCl_5 (1 Mol.) zusammen, so findet unter energischer Reaktion eine Verflüssigung der Masse statt. Wenn man die alsbald einsetzende HCl -Entwicklung durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt, dann aus dem braunen Öl das Phosphoroxychlorid im Vakuum absaugt und den Rückstand (der sich mit Wasser lebhaft umsetzt) zu destillieren versucht, so treten die gleichen Erscheinungen auf, die man bei Carbonsäure-amiden $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ beobachtet: ein kleiner Teil beginnt unter 0.2 mm Druck bei einer unterhalb des Amid-Siedepunktes liegenden Temperatur (70—80°) zu destillieren, die Temperatur steigt aber

sehr bald, es machen sich Zersetzungs-Erscheinungen bemerkbar, und schließlich verwandelt sich alles in eine dunkle, halbfeste, nicht destillierbare Masse; das Übergegangene enthält 5% Chlor weniger, als dem Sulfon-imidchlorid entspricht und zeigt beim nochmaligen Destillieren die gleichen Zersetzungs-Erscheinungen.

Bringt man zu in Äther aus Piperidin und Schwefelkohlenstoff hergestelltem dithio-carbaminsäurem Piperidin (1 Mol.) *n*-Butyl-sulfinsäurechlorid (1 Mol.), so färbt sich die Flüssigkeit beim Schütteln gelblich, und der Niederschlag ändert sich deutlich: er wird feinkörniger. Filtriert man nach 12-stdg. Stehen und gelegentlichem Schütteln, so zeigt sich, daß das Unlösliche nahezu in der nach Gleichung 4 berechneten Menge Piperidin-Chlorhydrat und daneben etwas Piperidyl-thiuramdisulfid, $C_5H_{10}N \cdot CS.S.S.CS.NC_5H_{10}$, enthält; beide Stoffe lassen sich durch Waschen mit Wasser glatt von einander trennen. Die ätherische Flüssigkeit hinterläßt nach dem Wegsaugen des Äthers eine gelbliche, halbfeste Masse, die am besten mit einer kleinen Menge eines Äther-Petroläther-Gemisches verrieben wird. Ungelöst bleibt, neben einer ganz kleinen Menge salzsauren Piperidins, das Thiuramdisulfid, in Lösung geht ein schwach gelbliches Öl, das im wesentlichen unter 0.3 mm bei 128–130° destilliert und sich als der Thio-ester $C_4H_9 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_4H_9$ erweist.

0.1743 g Sbst.: 0.2928 g CO_2 , 0.1364 g H_2O .

$C_8H_{18}O_2S_2$. Ber. C 45.71, H 8.57. Gef. C 45.81, H 8.76.

Verwendet man bei der Reaktion auf 1 Mol. $C_4H_9 \cdot SO \cdot Cl$ 2 Mol. Dithio-carbaminat, so ist das Resultat das gleiche, es hinterbleibt nur unverändertes dithio-carbaminsäures Salz, das sich als in Äther unlöslich zum Bodensatz gesellt.

Ebenso ölig wie die Butyl-sulfinsäure ist die Isoamyl-sulfinsäure, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2H$, die wir, ausgehend vom Isoamylbromid, bereiteten. Von den Produkten ihrer Disproportionierung, die wir auch durch Erwärmen auf 100° in einer N_2 -Atmosphäre durchführten, zeigt der Isoamyl-ester der Isoamyl--thiosulfonsäure, $C_5H_{11} \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_5H_{11}$, den Sdp.₁₃ 176 – 180°:

0.1213 g Sbst.: 0.2240 g CO_2 , 0.0984 g H_2O .

$C_{10}H_{22}O_2S_2$. Ber. C 50.42, H 9.24. Gef. C 50.38, H 9.08,

während die daneben in äquimolekularer Menge entstehende, wasserlösliche Isoamyl-sulfonsäure, $C_5H_{11} \cdot SO_3H$, nach dem Verdunsten des Wassers unter 0.2 mm bei 176–178° als ziemlich dicke, nicht krystallisierende Flüssigkeit destilliert.

0.1600 g Sbst.: 0.229 g CO_2 , 0.1198 g H_2O . — 0.1669 g Sbst.: 0.2532 g $BaSO_4$.

$C_5H_{12}O_3S$. Ber. C 39.47, H 7.89, S 21.09. Gef. C 39.09, H 8.21, S 20.84.

Der Verlauf der Disproportionierung wird durch Zusatz von Hydrochinon oder Brenzcatechin ebenso wenig beeinflußt wie bei der Butyl-sulfinsäure. Setzt man aber der Sulfinsäure Benzylmercaptan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SH$ (1 Mol.) zu, so trübt sich das Gemisch beim Erwärmen unter Wasser-Abscheidung, und wenn man in der üblichen Weise verarbeitet, so zeigt sich, daß die Menge der gebildeten Sulfonsäure sehr gering ist. Das wasserunlösliche Öl liefert beim Destillieren unter 0.1 mm erst eine um 125–130° siedende Fraktion, die den Thio-ester darstellt, dann um 170° — ohne Rückstand — eine zweite, die langsam krystallisiert und nach dem Zerreiben mit wenig kaltem Alkohol das reine, bei 71° schmelzende Benzylidisulfid,

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, ergibt. Den Siedepunkt des direkt aus Benzylmercaptan dargestellten Disulfids fanden wir bei derselben Temperatur.

Ebenso widerstandsfähig gegen eine Disproportionierung wie der Butylsulfinsäure-äthylester erweist sich der Isoamyl-sulfinsäure-ester. Zu seiner Gewinnung setzten wir in der vorhin beschriebenen Weise die Säure mit $SOCl_2$ zum Chlorid $C_5H_{11} \cdot SO \cdot Cl$ um, das wir als dünnflüssiges, an der Luft rauchendes, stechend riechendes Öl vom Sdp._{0,1} 60–62° und Sdp.₁₃ 91–92° erhielten:

0.1678 g Sbst.: 11 ccm $n_{D,10}^{20}$ -AgNO₃ (Baubigny).
 $C_5H_{11}SOCl$. Ber. Cl 23.01. Gef. Cl 23.19,

und behandelten dieses mit absol. Alkohol. Der Ester siedet unter 13 mm bei 98° als farblose, im Geruch an Amylacetat erinnernde Flüssigkeit und bleibt auch bei mehrstündigem Erwärmen auf 100° in einer N₂-Atmosphäre gänzlich unverändert.

0.1616 g Sbst.: 0.3058 g CO₂, 0.1454 g H₂O.
 $C_7H_{16}O_2S$. Ber. C 51.57, H 10.06. Gef. C 51.22, H 9.76.

Mit Äthylamin setzt sich das Isoamyl-sulfinsäure-chlorid zu dem im Hochvakuum um 120° siedenden Äthylamid um, das gegen PCl₅ das Verhalten der Butylverbindung zeigt. Gibt man das Chlorid (1 Mol.) zu einer ätherischen Suspension von piperidyl-dithiocarbaminsäurem Piperidin (1 Mol.) und schüttelt längere Zeit, so wiederholen sich die auf S. 2841 beschriebenen Erscheinungen: der abgeschiedene Niederschlag erweist sich als Gemisch von salzsaurem Piperidin (1 Mol.) und Piperidyl-thiuramdisulfid; das ätherische Filtrat enthält ein halbfestes, durch Äther-Petrol-äther trennbares Gemisch des Disulfids und des Thio-esters der Isoamylreihe.

In einer kürzlich ausgelegten Patent-Anmeldung der I.-G. Farbenindustrie A.-G. (J. 35608 IVa/120), in welcher die Darstellung von Sulfinsäuren durch Einwirkung von SO₂ auf Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von wasser-freien Metallhalogeniden beschrieben ist, wird auch die Darstellung der Cyclohexyl-sulfinsäure, $C_6H_{11} \cdot SO_2H$, angeführt, die als gelbliches, unter 2 mm unzersetzt bei 95–110° siedendes Öl geschildert wird. Diese Angabe widerspricht vollkommen den von uns gesammelten Erfahrungen: läßt man auf Cyclohexylbromid Magnesium, dann schweflige Säure einwirken und verfährt dann wie auf S. 2838/9 angegeben, so erhält man beim vorsichtigen Verdunsten des die Cyclohexyl-sulfinsäure enthaltenden, feuchten Äthers ein beim starken Abkühlen krystallisierendes, gelbliches Öl. Nach dem Abpressen auf Ton zeigt die Verbindung den Schmp. 33–35° und stellt das annähernd reine Monohydrat der Säure dar.

0.1369 g Sbst.: 0.2142 g CO₂, 0.0990 g H₂O.
 $C_6H_{14}O_3S$. Ber. C 43.37, H 7.23. Gef. C 42.68, H 8.09.

Versucht man, es zu destillieren, so findet auch im Hochvakuum vollständige Zersetzung statt. Erwärmt man es aber unter Sauerstoff-Ausschluß auf 100°, so erfolgt glatte Disproportionierung. Sie liefert den wasser-unlöslichen Cyclohexylester der Cyclohexyl-thiosulfonsäure, $C_6H_{11} \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_{11}$, als schwach gelbes, dickes Öl vom Sdp._{0,1} 184–186°:

0.1660 g Sbst.: 0.3287 g CO₂, 0.1310 g H₂O.
 $C_{12}H_{22}O_2S_2$. Ber. C 54.01, H 8.83. Gef. C 54.14, H 8.40,

und eine wasser-lösliche Säure, die uns allerdings, da die Cyclohexyl-sulfonsäure bereits von Borsche und Lange⁵⁾ dargestellt und als feste, bei 92° schmelzende Substanz von der richtigen Zusammensetzung beschrieben worden ist, durch ihre Eigenschaften überraschte; denn wir gewannen sie, als wir unser Präparat nach dem Abdunsten des Wassers der Destillation unterwarfen, als ein unter 0.1 mm bei 178—180° siedendes, dickes Öl, das auch nach längerem Abkühlen nicht zum Krystallisieren zu bringen war, sich aber auch analysenrein erwies.

0.1807 g Sbst.: 0.2902 g CO₂, 0.1212 g H₂O.

C₆H₁₂O₃S. Ber. C 43.90, H 7.32. Gef. C 43.77, H 6.88.

Die Erklärung für die Diskrepanz bot sich erst, als wir fanden, daß die wasser-freie Säure sehr leicht Wasser anzieht und sich dann in eine festes, tatsächlich bei 92° schmelzendes Monohydrat (das Borsche und Lange augenscheinlich in den Händen hatten) verwandelt.

0.1808 g Sbst.: 0.2592 g CO₂, 0.1304 g H₂O.

C₆H₁₄O₄S. Ber. C 39.56, H 7.69. Gef. C 39.10, H 8.07.

Aus dem auch bereits von Borsche und Lange dargestellten Cyclohexyl-sulfochlorid, das den Ausgangspunkt für die im folgenden Abschnitt beschriebenen Versuche bildete, ließ sich durch Erwärmen mit wäßrigem Alkohol und Destillation selbstverständlich die gleiche wasser-freie Säure gewinnen.

Versuche mit Amiden von Sulfonsäuren.

Die sich von der Butyl- und Isoamyl-sulfonsäure ableitenden Äthylamide setzen sich mit Phosphorpentachlorid, das wir bei 100° ohne Lösungsmittel bis zum vollständigen Inlösunggehen einwirken ließen, verhältnismäßig leicht um; die Umsetzung wird träger einerseits, wenn man zur Cyclohexyl-sulfonsäure mit benachbart zum Schwefel befindlicher Verzweigung übergeht, und wenn man andererseits den C₂H₅-Rest am Stickstoff durch höhere Reste (Propyl, Heptyl) ersetzt. Wenn man *n*-Butyl-sulfon-äthylamid, C₄H₉.SO₂.NH.C₂H₅, das unter 0.1 mm bei 120—122° als farblose, sirupöse Flüssigkeit destilliert:

0.1443 g Sbst.: 0.2324 g CO₂, 0.1200 g H₂O.

C₆H₁₃O₂NS. Ber. C 43.64, H 9.09. Gef. C 43.90, H 9.30,

mit PCl₅ umgesetzt und die resultierende braune Flüssigkeit destilliert, so geht, nachdem das POCl₃ sich verflüchtigt hat, das Sulfon-imidchlorid

C₄H₉.(Cl)S^{—O—}N.C₂H₅ unter 0.2 mm bei 124—126° als gelbe, etwas stechend riechende Flüssigkeit umgesetzt über.

0.1926 g Sbst.: 10.1 ccm *n*/₁₀-AgNO₃ (Baubigny).

C₆H₁₄NCIS. Ber. Cl 19.35. Gef. Cl 18.60.

Es wird von kaltem Wasser kaum, von warmem sehr langsam angegriffen, liefert beim Erwärmen mit Piperidin und Anilin nur geringe Mengen der Chlorhydrate dieser Basen und behält nach 1-stdg. Erwärmen mit Alkohol noch 30% seines Chlors.

⁵⁾ B. 38, 2766 [1905].

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse in der Amylreihe. Das unter 0.2 mm bei 130–132° siedende Äthylamid der Isoamyl-sulfonsäure, ein schwach gelbes, nicht erstarrendes Öl:

0.1006 g Sbst.: 7.00 ccm N (29°, 759 mm). — $C_7H_{17}O_2NS$. Ber. N 7.82. Gef. N 7.85, verwandelt sich mit etwa gleicher Geschwindigkeit in die Chlorverbindung

$C_5H_{11} \cdot (Cl)S \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \end{array} N \cdot C_2H_5$, die unter 0.3 mm bei 128–130° siedet, flüssig ist und das Chlor genau so fest gebunden hält.

0.1394 g Sbst.: 0.2153 g CO_2 , 0.1033 g H_2O . — 0.1067 g Sbst.: 5.4 ccm n_{10}^{20} -AgNO₃ (Baubigny).

$C_7H_{16}ONClS$. Ber. C 42.53, H 8.10, Cl 17.98. Gef. C 42.12, H 8.29, Cl 18.37.

Durch 2-stdg. Erwärmen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 100° konnten wir es in das fast chlor-freie Ausgangs-Amid zurückverwandeln.

Verwendet man bei der Chlorierung 2 Mol. PCl_5 , so erhält man ein 2 Atome Chlor enthaltendes Produkt vom Sdp._{0.5} 128–130°:

0.1558 g Sbst.: 0.2040 g CO_2 , 0.0897 g H_2O . — 0.1540 g Sbst.: 8.0 ccm N (27°, 758 mm). — 0.0946 g Sbst.: 8.2 ccm n_{10}^{20} -AgNO₃ (Baubigny).

$C_7H_{14}ONCl_2S$. Ber. C 36.21, H 6.47, N 6.03, Cl 30.61. Gef. C 35.70, H 6.44, N 5.90, Cl 30.74, das gegen Verseifung genau so widerstandsfähig wie die einfach gechlorte Verbindung ist und aller Wahrscheinlichkeit nach durch Chlorierung am zum S benachbarten C-Atom

$(C_4H_9 \cdot CHCl \cdot (Cl)S \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \end{array} N \cdot C_2H_5)$ — ähnlich, wie dies bei Carbonsäure-amiden mit mehr als 1 Mol. PCl_5 durchführbar ist — zustande kommt.

Das Cyclohexyl-sulfon-äthylamid, $C_6H_{11} \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$, das unter 18 mm bei 183–185° destilliert, erstarrt leicht beim Abkühlen und kommt aus Petroläther in glänzenden Blättchen vom Schmp. 72° heraus.

0.1162 g Sbst.: 7.6 ccm N (26°, 758 mm).

$C_8H_{17}O_2NS$. Ber. N 7.33. Gef. N 7.45.

Wenn es mit 1 Mol. PCl_5 auf 100° erwärmt wird, so dauert es außerordentlich lange, bis die berechnete Menge Chlor in das Molekül eingetreten ist (bei einem Versuch z. B. betrug nach 1½ Stde. die Chlorierung nur 27% d. Th.); leichter und schneller kommt man zum reinen Sulfon-imid-

chlorid $C_6H_{11} \cdot (Cl)S \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \end{array} N \cdot C_2H_5$, wenn man 2 Mol. PCl_5 anwendet und 2 Stdn. einwirken läßt. Das Reaktionsprodukt siedet unter 0.7 mm nach 2-maligem Fraktionieren bei 131–132°, krystallisiert sehr schnell, schmilzt fast genau so wie das Ausgangs-Amid (73–74°), gibt aber mit diesem eine starke Depression (auf 65–66°).

0.1192 g Sbst.: 0.1992 g CO_2 , 0.0833 g H_2O . — 0.1030 g Sbst.: 5.6 ccm N (24°, 761 mm). — 0.0783 g Sbst.: 3.65 ccm n_{10}^{20} -AgNO₃ (Baubigny).

$C_8H_{16}ONClS$. Ber. C 45.82, H 7.64, Cl 16.94, N 6.68. Gef. C 45.58, H 7.82, Cl 16.53, N 6.25.

Es ist gegen Amine, Alkohol, Natriumphenolat usw. sehr beständig; bei 2-stdg. Erwärmen mit Wasser im Rohr auf 100° wird das fast chlor-freie Ausgangs-Amid zurückgebildet (Schmp. 70°; ber. C 50.26, H 8.88, gef. C 49.65, H 8.34).

Wird die Reaktion mit 4 Mol. PCl_5 5 Stdn. lang durchgeführt, so erhält man ein Umsetzungsprodukt, das im wesentlichen unter 1 mm bei 140–150° destilliert und sehr annähernd 4 Atome Chlor enthält.

0.1693 g Sbst.: 22.2 ccm n_{10}^{20} -AgNO₃ (Baubigny).

$C_8H_{15}NCl_4S$. Ber. Cl 47.49. Gef. Cl 46.50.

Die Verbindung — ein bräunlich gefärbtes, nicht krystallisierendes Öl — ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Schüttelt man sie mit eiskaltem Wasser, so wird sie schnell verändert und verwandelt sich in eine feste Krystallmasse, die nach dem Trocknen und Umkrystallisieren aus Benzol bei 156° schmilzt und, wie die Analyse zeigt, nur noch 2 Atome Chlor enthält.

0.0874 g Sbst.: 7.4 ccm $n_{D,10}$ -AgNO₃ (Baubigny).

C₈H₁₆ONCl₂S. Ber. Cl 29.10. Gef. Cl 30.02.

Diese letzten 2 Chloratome sind sehr fest gebunden und werden erst durch längeres Erwärmen mit Wasser hydrolytisch abgespalten: es ist kaum daran zu zweifeln, daß das wasser-empfindliche Perchlorprodukt die Formel C₅H₁₀:C(Cl).S(Cl₃):N.C₂H₅ und die Verbindung vom Schmp.

151° die Formel C₅H₁₀:C(Cl).S(Cl) $\overset{\text{O}}{\text{---}}$ N.C₂H₅ besitzt, und daß unter Berücksichtigung der in der Butylreihe mitgeteilten Ergebnisse, die PCl₅-Einwirkung auf ein Sulfamid R.CH₂.SO₂.NH.C₂H₅ oder R₂CH.SO₂.NH.C₂H₅ so verläuft, daß zuerst ein O-Atom der SO₂-Gruppe durch Chlor substituiert wird, dann der Angriff sich auf die zu SO₂ benachbarte CH₂- oder CH-Gruppe richtet und zum Schluß das zweite O-Atom der SO₂-Gruppe durch 2 Cl ersetzt wird.

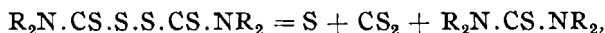
Cyclohexyl-sulfon-propylamid, C₆H₁₁.SO₂.NH.C₃H₇, das fest ist und bei 78° schmilzt (C₉H₁₉O₂NS. Ber. N 6.83. Gef. N 7.06), setzt sich mit PCl₅ so träge um, daß selbst bei Anwendung von 2 Mol. und 2¹/₂-stdg. Erhitzen auf 100° das unter 0.1 mm bei 145–160° siedende und zum größten Teil krystallin erstarrende Reaktionsprodukt nur 60% der für 1 Atom berechneten Menge Chlor enthält. Ganz ähnlich verhält sich das *n*-Heptylamid C₆H₁₁.SO₂.NH.C₇H₁₅, das bei 72° schmilzt (C₁₃H₂₇O₂NS. Ber. N 5.36. Gef. N 5.29) und bei 3-stdg. Einwirkung von 2 PCl₅ ein noch etwas chlorärmeres Produkt liefert.

p-Nitrophenyl-schwefelchlorid und die thermische Spaltung der Thiuramdisulfide.

Das Chlorid *p*-NO₂.C₆H₄.S.Cl⁶⁾, welches im Hochvakuum unzersetzt destilliert (Sdp._{0.1} 125°) und auf diesem Wege am schnellsten gereinigt werden kann, setzt sich, wenn man es zu einer Suspension von 1 Mol. piperidyl-dithiocarbaminsäurem Piperidin in Äther zufügt, schnell damit um: die intensiv gelbrote Lösung wird farblos, der Niederschlag nimmt eine feinkörnige Beschaffenheit an und wird gelblich. Man saugt ab, behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, wobei salzsaures Piperidin in nahezu der berechneten Menge (1 Mol.) unter Hinterlassung eines wasser-unlöslichen Rückstandes (A) in Lösung geht, verdunstet den Äther und erhält eine etwas klebrige Masse, die durch Petroläther von einer ganz geringen Menge Öl befreit wird und dann eine feste Beschaffenheit annimmt (B). Sowohl A wie B schmelzen unscharf (110–125°), sind chlor-frei und besitzen die Zusammensetzung eines Gemisches von Piperidyl-thiuramdisulfid und *p, p'*-Dinitro-diphenyldisulfid, NO₂.C₆H₄.S.S.C₆H₄.NO₂. Das letztere konnten wir zwar in kleiner Menge durch häufiges mühsames Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol fassen, aber eine einigermaßen quantitative

⁶⁾ vergl. Zincke, A. 400, 1 [1913].

Herausarbeitung der Bestandteile von A und B erwies sich auf diesem Wege als nicht durchführbar. Zum Ziele kamen wir erst, als wir uns überzeugten, daß das Dinitro-diphenyldisulfid trotz seines hohen Schmelzpunktes (182°) im Hochvakuum unzersetzt destillierbar ist (es siedet unter 0.1 mm bei 255°) und uns der früheren Versuche des einen von uns über das thermische Verhalten der Thiuramdisulfide⁷⁾ erinnerten: es war damals gezeigt worden, daß während die dialkylierten Glieder dieser Stoffgruppe R.NH.CS.S.S.CS.NH.R wärme-labil sind und sich beim Erhitzen teils in S, H₂S und Senföle, teils in S, CS₂ und *symm.* Dialkyl-thioharnstoffe spalten, die tetraalkylierten Glieder viel wärme-beständiger sind. Wir hofften daher, daß es vielleicht gelingen würde, aus dem in A und B enthaltenen Stoffgemisch das Dinitro-diphenyldisulfid im Hochvakuum herausdestillieren und das Thiuramdisulfid intakt im Rückstand zu behalten. Modellversuche, die wir daraufhin mit mehreren Vertretern der 4-fach am N substituierten Thiuramdisulfide durchführten, zeigten uns bald, daß ihre Wärme-Beständigkeit zwar nicht so groß ist, wie wir erwartet hatten, daß aber unser Ziel sich doch, wenn auch in anderer Weise, erreichen läßt. Erwärmt man ein 4-fach substituiertes Thiuramdisulfid, so bleibt es bis ca. 150° unverändert. Darüber hinaus beginnt eine Zersetzung, die nach 2 Richtungen verläuft: 1. es wird in durchsichtiger Reaktion 1 Atom S, 1 Mol. CS₂ und 1 Mol. Tetraalkyl-thioharnstoff gebildet:



und 2. es entstehen in weniger durchsichtiger Weise neben unerfreulichen Zersetzungsprodukten CS₂ und sekundäres Amin, die sich zum dithio-carbaminsauren Salz zusammenfügen können:



Beim Teträthyl-thiuramdisulfid, (C₂H₅)₂N.CS.S.S.CS.N(C₂H₅)₂ (a) und Dimethyl-diphenyl-thiuramdisulfid, (C₆H₅)(CH₃)N.CS.S.S.CS.N(CH₃)(C₆H₅) (b), tritt Reaktion 2 in den Vordergrund, beim Tetramethyl-thiuramdisulfid, (CH₃)₂N.CS.S.S.CS.N(CH₃)₂ (c), und Dipiperidyl-thiuramdisulfid, C₅H₁₀N.CS.S.S.CS.NC₅H₁₀ (d), ist 1. fast die alleinige Spaltung. Erwärmt man a) im Vakuum langsam auf über 150°, schließlich bis auf 250°, so beginnt eine Zersetzung, und in der Vorlage sammelt sich, während etwa der fünfte Teil als dunkles Harz zurückbleibt, ein bald krystallisierendes Öl, das beim nochmaligen Destillieren unter gewöhnl. Druck eine Hauptfraktion vom Sdp. 125–130° liefert. Sie schmilzt nach dem Erkalten bei 88° und erweist sich als reines diäthyl-dithiocarbaminsaures Diäthylamin (Ausbeute über 60%). Der Verlauf der Spaltung bei b ist der gleiche, der Schwefelkohlenstoff und das *N*-Methyl-anilin vereinigen sich aber nicht merklich zum Dithio-carbaminat, und man kann beide getrennt aus dem Destillat herausfraktionieren.

c liefert ein Destillat, das beim nochmaligen Fraktionieren unter gewöhnl. Druck 1. Schwefelkohlenstoff, 2. eine geringe Fraktion um 120° (Schmp. 115–120° des dimethyl-dithiocarbaminsauren Dimethylamins) und 3. als Hauptfraktion ein bei 245° siedendes Öl ergibt; dieses erstarrt bald krystallin, schmilzt bei 78° und erweist sich als Tetramethyl-thioharnstoff, der so recht bequem dargestellt werden kann.

⁷⁾ B. 35, 817 [1902].

Was endlich d betrifft, so führt dessen Spaltung in ähnlicher Weise zu einem Destillat, aus dem beim Rektifizieren Schwefelkohlenstoff, dann in sehr kleiner Menge das Dithio-carbaminat $C_5H_{10}N.CSSH$, NHC_5H_{10} (Schmp. 170°) und als Hauptfraktion der unter 13 mm bei $210-212^\circ$ siedende Thioharnstoff $C_5H_{10}N.CS.NC_5H_{10}$ vom Schmp. 58° , der auf diesem Wege auch sehr bequem darstellbar ist, herausgeholt werden konnte. Und als nun auf Grund dieser Erfahrungen das oben bei der Nitrophenyl-schwefelchlorid-Reaktion erhaltene Stoffgemisch A und B einer Hochvakuum-Destillation unterworfen wurde, resultierte ein unter 0.1 mm von $150-260^\circ$ übergehendes, teilweise krystallisierendes Destillat, das sich mit Alkohol leicht in die beiden darin vermuteten Bestandteile, das *p, p'*-Dinitrodiphenyldisulfid und den Dipiperidyl-thioharnstoff, zerlegen ließ.

437. Julius v. Braun, Ernst Anton und Karl Weißbach: Die Methylierung des alkoholischen Hydroxyls vom Standpunkt der Elektronen-Theorie.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

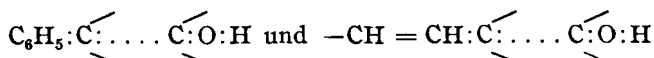
(Eingegangen am 13. Oktober 1930.)

Zwischen den schwach sauren Phenolen und den Alkoholen besteht bekanntlich ein sehr großer Unterschied in bezug auf ihre Methylierbarkeit durch Dimethylsulfat und Alkali: jene werden mit großer Leichtigkeit, diese nur sehr schwer und unvollständig veräthert. Eine Ausnahme bilden lediglich die Kohlenhydrate, dann der Benzyl- und Zimtalkohol¹⁾, Dioxindol-Verbindungen mit einer wie beim Benzylalkohol zum Benzolkern benachbarten Stellung des Hydroxyls²⁾ und endlich das Morphin, Kodein und die zwei Methyl-morphimethine¹⁾. Während das Verhalten der Kohlenhydrate mit ihrer ein klein wenig mehr ausgeprägt sauren Natur der Hydroxyl-Wasserstoffatome nicht unverständlich erscheint, finden wir für die leichte Methyläther-Bildung der übrigen hydroxyl-haltigen Stoffe keine rechte Erklärung, so lange wir auf dem Boden der alten Bindestrich-Valenzlehre bleiben; sie sagt nichts darüber aus, weshalb die Nachbarschaft des Benzolkerns (Benzylalkohol) oder einer Doppelbindung (Zimtalkohol und die Alkaloide der Morphin-Reihe) das Wasserstoffatom im Hydroxyl aktiver machen, d. h. seine Bindung an den Sauerstoff lockern.

Eine plausible Deutung ergibt sich aber, wenn wir die Verhältnisse unter Zuhilfenahme des Bildes betrachten, welches uns die Elektronen-Theorie gibt: Das Elektronen-Paar in einer homöopolaren Bindung $X:Y$ kann bekanntlich mehr nach dem einen oder anderen Bindungs-Partner hin gelagert sein, je nach der chemischen Natur von X und Y, und je nach den Einflüssen der näheren und sogar etwas weiteren Umgebung. Der Benzolkern und die Doppelbindung, die eine Anziehung auf Elektronen ausüben, müssen

in einer Verbindung $C_6H_5-\overset{\curvearrowright}{\underset{\curvearrowleft}{C}}\dots\overset{\curvearrowright}{\underset{\curvearrowleft}{C}}-O-H$ oder $-CH=CH-\overset{\curvearrowright}{\underset{\curvearrowleft}{C}}\dots\overset{\curvearrowright}{\underset{\curvearrowleft}{C}}-O-H$

eine Verschiebung der Elektronen-Paare im Sinne der Pfeile:



¹⁾ Pschorr u. Dickhäuser, B. **44**, 2633 [1911].

²⁾ Kohn u. Ostersetzer, Monatsh. Chem. **32**, 905 [1911].