

und alkoholisches Kali läßt die Identität mit der nach a) dargestellten Verbindung erkennen.

2. 1-[4-Methyl-cumaran]-2-indol-indigo (VIII).

Eine Lösung von 3 g Isatin und 3 g 4-Methyl-cumaranon in 25 ccm Eisessig wird noch warm mit 6 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, dann langsam erkalten gelassen und in Wasser gegossen. Das anfangs sich harzig ausscheidende Produkt wird nach kurzer Zeit krystallinisch. Es wird mit wenig Eisessig aufgeköcht, nach dem Erkalten scharf abgesaugt und dann aus Eisessig umkrystallisiert. Prachtvoll dunkelrote Nadeln, die bei 286° schmelzen, aber bereits bei 250° zu sintern beginnen. Die Verbindung hält hartnäckig Eisessig fest. Trocknet man sie bei 120° bis zur Konstanz, so enthalten zwei Moleküle des indigoiden Körpers genau ein Molekül Essigsäure. Auch beim Umkrystallisieren aus Xylol wird die Essigsäure nicht abgegeben. Erst bei längerem Erhitzen auf 200° erhält man die Substanz essigsäurefrei. Sie ist dann braunrot gefärbt, nimmt beim Umkrystallisieren aus Eisessig aber wieder die dunkelrote Farbe an.

0.1977 g Sbst.: 0.5062 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.1616 g Sbst.: 0.4180 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.2237 g Sbst.: 9.5 ccm N (10°, 741 mm).

(C₁₇H₁₁O₃N)₂ · C₂H₄O₂. Ber. C 70.33, H 4.08, N 4.57.
Gef. » 69.83, 70.55, » 4.01, 3.59, » 4.95.

Von kalten wäßrigen Alkalien wird die Verbindung nicht gelöst, von alkoholischem Kali dagegen sehr leicht. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit rotbrauner Farbe.

668. O. Hinsberg: Zur Konstitution der Disulfoxyde. II.

(Eingegangen am 30. November 1908.)

In einer unlängst erschienenen Abhandlung¹⁾ kam ich bei Gelegenheit des Studiums der Einwirkung von Hydroperoxyd auf organische Disulfide zu dem Schlusse, daß den entstehenden Oxydationsprodukten, den Disulfoxyden, die symmetrische Formel R. SO. SO. R

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2836 [1908]. Berichtigend sei bemerkt, daß sich nach Löwig, Weidmann und Kopp, Ann. d. Chem. **35**, 343 [1840], sowie Märker, Ann. d. Chem. **136**, 75 [1865] Disulfide auch durch Behandeln mit Salpetersäure in Disulfoxyde überführen lassen. Die Hydroperoxyd-Methode scheint aber den Vorzug allgemeiner Anwendbarkeit und größerer Bequemlichkeit zu haben.

zukommt. Ich habe damals eine Tatsache nicht erwähnt, welche in direktem Gegensatz zu meiner Auffassung steht; es ist dies die Synthese von Äthylthiooxyd aus äthylthiosulfonsaurem Kali und Bromäthyl¹⁾, welche von Otto wie folgt interpretiert wird:



und demnach zu der unsymmetrischen Formel der Disulfoxyde führt. Die Differenz wird nun durch die neueste Publikation von Gutmann²⁾ in willkommener Weise zum Ausgleich gebracht.

Gutmann kommt auf Grund seiner Versuche über die Einwirkung von arseniger Säure und Kaliumcyanid auf Alkylthiosulfonate zu dem Schluß, daß diese nach dem Schema $\text{R}\cdot\text{SO}\cdot\text{S}\cdot\text{OMe}$ konstituiert sind.

Läßt man Halogenalkyl auf ein derartiges Salz einwirken, so wird unzweifelhaft — ähnlich wie bei den arylsulfinsäuren Salzen — ein Schwefel-Alkylderivat entstehen, dem dann die Formel $\text{R}\cdot\text{S}(:\text{O})\cdot\text{S}(:\text{O})\cdot\text{R}$ zukäme. Die Anschauung Gutmanns führt also auch hier zu der symmetrischen Formel der Disulfoxyde.

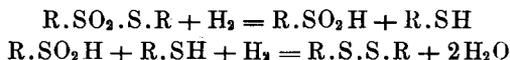
Eine weitere Aufklärung über die Konstitution der Disulfoxyde erhält man durch folgenden Reduktionsversuch. Erwärmt man β -Naphthylthiooxyd in Eisessiglösung mit wenig Jodwasserstoffsäure und schwefliger Säure auf dem Wasserbad, so geht es glatt in das zugehörige Disulfid über:



Der Versuch spricht auf den ersten Blick sehr zugunsten der symmetrischen Disulfoxyd-Formel, denn nur sie enthält den Schwefel in Form von leicht reduzierbaren Sulfoxydgruppen, während die Thioesterformel die im allgemeinen sehr schwierig reduzierbare Gruppe $\text{R}\cdot\text{SO}_2$ enthält³⁾.

Es ist aber zunächst noch fraglich, ob eine Verbindung von der Form $\text{R}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{SR}$ diese Widerstandsfähigkeit der Sulfone, Sulfosäuren und Sulfosäureester gegen Hydrierungsmittel teilt.

Vor allem ist an die Möglichkeit eines komplizierten Reaktionsverlaufs zu denken, der sich etwa durch die beiden Gleichungen



ausdrücken läßt.

¹⁾ Otto, diese Berichte **12**, 121 [1882].

²⁾ Diese Berichte **41**, 3351 [1908].

³⁾ Eine Ausnahme machen die Sulfochloride, bei denen das Chloratom den Angriffspunkt für das reduzierende Agens bildet; ferner die Sulfinsäuren, welche offenbar in der tautomeren Form $\text{R}\cdot\text{SO}\cdot\text{OH}$ reagieren.

Gegen diese Auffassung spricht der glatte Verlauf des Reduktionsprozesses, bei welchem weder Sulfinsäure noch Mercaptan aufgefunden werden konnten; ferner ist es kaum zweifelhaft, daß die stark verdünnte Jodwasserstoffsäure nicht imstande ist, die Bindung zwischen den beiden Schwefelatomen zu lösen.

Die Reaktion muß also, wenn man an der hypothetischen Thio-sulfonsäureester-Formel festhält, nach der einfachen Gleichung



verlaufen.

Will man diesen Reaktionsverlauf plausibel machen, so muß man zu der Annahme greifen, daß die freien Valenzkräfte des zweiwertigen Schwefelatoms einen lockernden Einfluß auf die Bindungen der benachbarten Sauerstoffatome ausüben, der letztere reaktiven und speziell reduzierenden Einflüssen leicht zugänglich macht.

Diese Hypothese ist nicht ganz von der Hand zu weisen; immerhin ergibt sich beim Überschaun der Sachlage, wie mir scheint, ein starker Überschuß von Wahrscheinlichkeit für die symmetrische Formel der Disulfoxyde.

Verhalten der Disulfoxyde gegen Alkali. In der oben zitierten Abhandlung sprach ich die Vermutung aus, bei der Einwirkung von Alkali auf die Disulfoxyde trete zunächst eine Umlagerung in die isomeren Thiosulfonsäureester ein, welche dann unter der Einwirkung des Alkalis weiter zerlegt werden. Diese Vermutung hat sich nicht bestätigt, denn es ist nicht gelungen, die Disulfoxyde durch gelinde Einwirkung von Alkali zu isomerisieren. Man wird daher die Zerlegung der Disulfoxyde durch Alkalien, in ihrer ersten Phase etwa nach Fromm¹⁾ zu formulieren haben.

Überführung von β -Naphthyl-disulfid in Disulfoxyd.

In meiner letzten Abhandlung teilte ich mit, daß sich β -Naphthyl-disulfid durch Hydroperoxyd zum Disulfoxyd oxydieren läßt. Man kann dabei nach folgender Vorschrift verfahren:

5 g des Disulfids werden in 130 ccm Eisessig heiß gelöst und dann rasch abgekühlt, um möglichst kleine Krystalle zu erzielen. Man fügt hierauf 3.5 g Hydroperoxyd (von 30%) hinzu und läßt unter häufigem Umschwenken 30 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Nun wird von dem nicht in Reaktion getretenen Disulfid abfiltriert und im Filtrat das rohe Disulfoxyd mit Wasser und Kochsalz gefällt. Durch mehrfaches Umkrystallisieren dieses Produkts aus verdünntem Alkohol erhält man reines β -Naphthyl-disulfoxyd in etwa 40% der theoretischen

¹⁾ Diese Berichte 41, 3808 [1908].

Ausbeute. Es zeigte den von Otto und Rössing¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt.

Überführung von β -Naphthylidisulfoxyd in Disulfid.

0.5 g Disulfoxyd werden in 30 ccm Eisessig heiß gelöst. Man fügt zu der noch heißen Auflösung 1.5 ccm einer konzentrierten technischen Lösung von Natriumbisulfit, sowie 1—2 Tropfen Jodwasserstoffsäure ($d = 1.96$) und erwärmt noch ungefähr 20 Minuten auf dem Wasserbad. Sollte während dieser Zeit Bräunung unter Jodabscheidung stattfinden, so muß noch etwas Bisulfit zugefügt werden. Am Schluß der Reaktion beginnt die Abscheidung des gebildeten Naphthylidisulfids. Sie wird durch Zusatz von Wasser vervollständigt, worauf man abfiltriert, trocknet und aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Produkt schmilzt bei 136° , also 3° niedriger wie die ganz reine Verbindung. Aus den Mutterlaugen erhält man durch Eindampfen eine kleine Menge von unverändertem Disulfoxyd; sonstige Reduktionsprodukte konnten nicht aufgefunden werden.

Freiburg i. B.

669. O. Miller: Zur Frage über die Konstitution der Natron-Cellulose.

(Eingegangen am 24. November 1908.)

In einer vor 3 Jahren erschienenen Abhandlung²⁾ über das Verhalten der Cellulose gegen Natronlauge, habe ich die Auffassung der Alkali-Cellulose als einer festen Lösung sehr wahrscheinlich gemacht. Diesem widersprechen nun bekanntlich die neueren Untersuchungen von Vieweg³⁾, welche die Existenz der Gladstone'schen Cellulose-Natronverbindung, $C_{12}H_{19}O_{10}Na$, nachzuweisen suchen. Berücksichtigt man aber den Umstand, daß die Versuche von Vieweg sich nicht auf eine konstante Temperatur beziehen und, daß bei konstanter Temperatur die Resultate anders ausfallen könnten, so ist einzusehen, daß die Beweisführung von Vieweg hinfällig wird.

In dem Septemberhefte dieser Berichte hat nun Vieweg⁴⁾ neue Versuche über das Verhalten der Cellulose gegen Natronlauge ver-

¹⁾ Journ für prakt. Chem. [2] 47, 97.

²⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 37, 361 [1905]; Chem.-Ztg. 1905; diese Berichte 40, 4903 [1907].

³⁾ Diese Berichte 40, 3876 [1907]. ⁴⁾ Diese Berichte 41, 3269 [1908].