

Der Körper schmilzt bei 145°. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit kirschroter Farbe, die auf Zusatz von wenig Wasser wieder verschwindet.

Man könnte vermuten, daß diese Halochromie, obgleich der Farbenton ganz anders ist als beim Carbinol, auf einer Rückoxydation zu letzterem beruhe. Dies ist aber ausgeschlossen, da beim Verdünnen mit Wasser die Farbe vollständig verschwindet. Daß auch »Methane« Halochromie zeigen, ist schon von Kauffmann und Fritz ¹⁾ bemerkt worden und daher nicht besonders auffällig.

Die Arbeit wird fortgesetzt und namentlich auch das 2.4.2'.4'.2''.4''-Hexamethoxy-triphenylcarbinol weiter untersucht. Ferner ist beabsichtigt, die Arbeit auf Phloroglucinderivate auszudehnen.

Stuttgart, Technische Hochschule.

288. O. Hinsberg: Über Belichtung von Sulfoxyden und Sulfoxiden.

(Eingegangen am 13 Juli 1912.)

Nach einer vor einigen Jahren veröffentlichten Untersuchung²⁾ wird α -Dithio-acetanilid (Schmp. 215°) beim Belichten in Eisessiglösung in eine neue Modifikation, das γ -Dithio-acetanilid, übergeführt³⁾.

Gleichzeitig konnten beim Benzyl-disulfid kleine Veränderungen der physikalischen Eigenschaften durch Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht festgestellt werden, und es schien daher wahrscheinlich, daß neben dem bekannten Benzyl-disulfid vom Schmp. 71° eine zweite (β -) Modifikation existiert.

Diese Vermutung hat sich seitdem nicht bestätigt, denn die Untersuchung der Krystalle des sogenannten β -Benzyl-disulfids, welche Hr. Prof. Dr. Osann so freundlich war auszuführen, hat ergeben, daß keine wesentlichen Unterschiede von den Krystallen des längst bekannten Benzyl-disulfids vorhanden sind. Ein isomeres Benzyl-disulfid existiert demnach nicht.

Die eben geschilderten Versuche regten zu weiteren Belichtungsversuchen mit organischen Schwefelverbindungen an. Diese haben

¹⁾ B. 41, 4423 [1908].

²⁾ B. 41, 626 [1908]. Über die Bezeichnung der isomeren Dithio-acetanilide vergl. B. 42, 1278 [1909].

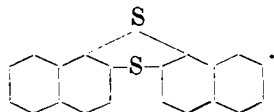
³⁾ Seitdem ist es gelungen, die Umwandlung auch durch Wärme zu bewirken. B. 43, 1874 [1910].

bisher kein positives Resultat ergeben, insofern es nicht gelang, Isomere der angewandten Verbindungen zu erhalten. Dagegen wurden einige in anderer Richtung liegende Beobachtungen gemacht, welche der Mitteilung wert erscheinen.

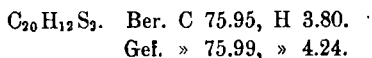
Belichtung von β -Naphthyl-disulfid.

5 g β -Naphthyl-disulfid werden mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Eisessig übergossen; hierauf fügt man so viel Benzol hinzu, daß beim schwachen Erwärmen vollständige Lösung eintritt und setzt die Mischung unter Zufügung von sehr wenig Jod in einer dünnwandigen, lose verkorkten Flasche während 4—6 Wochen dem direkten Sonnenlicht aus¹⁾.

Die Lösung wird hierauf durch Erwärmen vom Benzol befreit und mit viel Wasser versetzt. Man filtriert den abgeschiedenen Niederschlag ab, trocknet ihn und kocht ihn dreimal mit je 25 ccm Alkohol aus, wobei wesentlich unverändertes Disulfid in Lösung geht. Der verbleibende Rückstand wird nun noch viermal mit je 25 ccm Alkohol ausgekocht und die vereinigten Lösungen der Krystallisation überlassen. Die Hauptkrystallisation zeigt nach zwei- bis dreimaligem Umlösen aus Alkohol den Schmp. 184° und die sonstigen Eigenschaften des von Fries und Volk entdeckten Dinaphthylendisulfids²⁾,



Die Ausbeute an reiner Substanz ist recht gering, wobei aber zu beachten ist, daß wahrscheinlich nur ein kleiner Teil des Oxydationsprodukts aus dem schwer trennbaren Gemisch mit unverändertem β -Naphthyl-disulfid herausgeholt wird.



Die Oxydation des β -Naphthyl-disulfids zu der um zwei Wasserstoffatome ärmeren Verbindung erfolgt offenbar unter dem Einfluß der chemisch wirksamen Lichtstrahlen durch den Sauerstoff der Luft (die zugefügte sehr kleine Menge von Jod hat offenbar keinen Einfluß auf den Prozeß). Ähnliche Oxydationswirkungen sind bereits von Ciamician und Silber³⁾ beobachtet worden.

¹⁾ In den Sommermonaten. ²⁾ B. 42, 1170 [1909].

³⁾ Vergl. z. B. die letzterschienene Abhandlung der beiden Autoren, B. 45, 1842 [1912].

Belichtung von Benzyl-sulfid.

5 g Benzyl-sulfid werden, in Eisessig gelöst, während einiger Wochen dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt¹⁾.

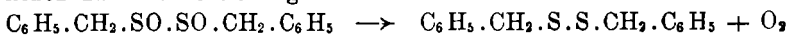
Die Eisessiglösung wird hierauf mit Kochsalz und Wasser gefällt und der entstandene Niederschlag an der Luft getrocknet. Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol läßt sich daraus leicht Benzyl-sulfoxyd isolieren (das zuletzt aus Wasser umkrystallisierte Präparat schmolz bei 132°). Ein beträchtlicher Teil des zu der Reaktion verwandten Benzyl-sulfids scheidet sich aus den Alkohol-Lösungen unverändert aus. Die Oxydation des Sulfids zum Sulfoxyd erfolgt auch hier ohne Zweifel durch den Sauerstoff der Luft.

Belichtung von Benzyl-disulfoxyd bei Gegenwart von Jod.

5 g Benzyl-disulfoxyd werden in Eisessig gelöst, mit 0.2 g Jod versetzt und sodann während einiger Wochen dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt.

Nach Ablauf dieser Zeit wird das Reaktionsprodukt durch Zusatz von Kochsalz und Wasser aus der Eisessiglösung ausgefällt, filtriert und getrocknet. Der Rückstand, der eine kleine Menge einer stark riechenden Substanz enthielt (Benzyljodid?) wird zweimal mit je 30 ccm kaltem Methylalkohol extrahiert und der hierbei verbleibende Rückstand mehrmals aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert; man erhält so beträchtliche Mengen von Benzyl-disulfid (gefundener Schmp. 69—70°); in den letzten Mutterlaugen befindet sich etwas unverändertes Disulfoxyd. Die durch Extraktion in der Kälte erhaltene methylalkoholische Lösung scheidet beim Verdunsten ebenfalls Benzyl-disulfid ab; in den letzten Mutterlaugen befindet sich ein kleines Quantum eines braunen, jodhaltigen Öles, das noch nicht näher untersucht ist.

Die Umwandlung des Benzyl-disulfoxyds ist also im wesentlichen nach der Gleichung



vor sich gegangen. Der frei werdende Sauerstoff oxydiert sehr wahrscheinlich einen Teil des Disulfoxyds zu Benzylsulfoxyd und ähnlichen Produkten. Das der Lösung zugefügte Jod wirkt in diesem Falle als Katalysator, denn die Umwandlung des Disulfoxyds in Disulfid erfolgt gar nicht oder doch sehr langsam, wenn man — wie ein besonderer Versuch beweist — die Belichtung bei Abwesenheit von Jod durchführt.

Freiburg i. Br.

¹⁾ In einer lose verschlossenen, nur zum Teil gefüllten Flasche.