

176. K. Fries und G. Schürmann: Reduktion der Sulfinsäuren mittels Bromwasserstoffs.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

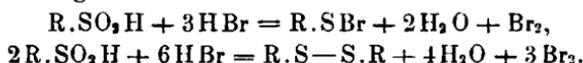
(Eingegangen am 26. März 1914.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns die Beobachtung gemacht, daß die durch Spaltung des Thianthrendisulfons mittels Natriumäthylats entstehende Sulfinsäure des 2-Äthoxy-diphenylsulfons¹⁾ und des weiteren die α -Anthrachinon-sulfinsäure²⁾ durch Bromwasserstoff spielend leicht reduziert werden.

Wir haben nun eine größere Zahl Sulfinsäuren der aromatischen Reihe auf ihr Verhalten gegen Bromwasserstoff untersucht und fanden, daß die Empfindlichkeit gegen dieses Reagens eine allgemeine Eigenschaft der Sulfinsäuren ist. Unter Abscheidung von Brom entstehen entweder Aryl-schwefelbromide oder, wenn diese unter den gegebenen Bedingungen unbeständig sind, Aryl-disulfide.

So werden zum Beispiel die Benzol-sulfinsäure, die *p*-Nitrobenzol-sulfinsäure, die β -Naphthalin-sulfinsäure, die 1.5-Nitro-naphthalin-sulfinsäure und die 1.4-Oxy-anthrachinon-sulfinsäure durch Bromwasserstoff in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur in Bruchteilen einer Minute zu den entsprechenden Disulfiden reduziert. Unter den gleichen Bedingungen entstehen aus *o*-Nitrobenzol-sulfinsäure, *p*-Chlor-*o*-nitrobenzol-sulfinsäure und aus α -Anthrachinon-sulfinsäure Aryl-schwefelbromide.

Diese Reduktionen werden summarisch durch folgende Gleichungen zum Ausdruck gebracht:



Setzt man dem Reaktionsgemisch Natriumsulfit hinzu, dann erhält man unter allen Umständen Disulfide, und da hierbei das freie Brom gebunden wird, so sind Nebenreaktionen, wie z. B. Kernsubstitution durch Brom, ausgeschlossen.

Praktische Anwendung wird die Reaktion dann finden, wenn es gilt Sulfinsäuren zu reduzieren, mit Gruppen im Molekül, die mit den zur Reduktion der Sulfinsäuren bisher gebrauchten Mitteln gleichzeitig in Umsetzung treten, aber nicht mit Bromwasserstoff.

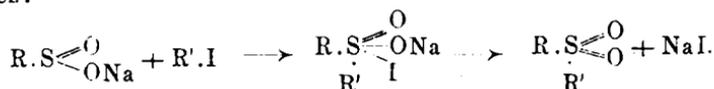
Durch eine Reihe glatt verlaufender Reaktionen lassen sich jetzt Nitro-sulfonsäuren zu Nitro-mercaptanen reduzieren. An einem bestimmten Beispiel möge das gezeigt werden: 1.5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure wird in ihr Chlorid verwandelt, das nach der

¹⁾ Fries und Vogt, A. **381**, 319 [1911]. ²⁾ B. **45**, 2972 [1912].

Methode von Blomstrand¹⁾ und Limpricht²⁾ mittels Natriumsulfits glatt die entsprechende Sulfinsäure liefert, die nun durch Bromwasserstoff-Eisessig leicht zum Disulfid reduziert wird. Mit Traubenzucker und Alkali³⁾ läßt sich daraus schließlich das 1.5-Nitro-naphthalin-mercaptan erhalten.

Die leichte Reduzierbarkeit durch Bromwasserstoff teilen die Sulfinsäuren mit den Sulfoxyden⁴⁾, und das kann als ein weiterer Beweis dafür angesehen werden, daß sie die Sulfoxydgruppe im Molekül enthalten und nicht die Sulfongruppe. Denn Sulfone, Sulfosäuren, Sulfosäureester und Sulfosäurechloride werden durch Bromwasserstoff unter keinen Bedingungen reduziert. Es ist nicht nötig, wegen der Bildung von Sulfonen aus Sulfinaten und Halogenalkylen, eine Desmotropie im Sinne der Formeln $R.S \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \rightleftharpoons R.S \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ anzunehmen.

Diese Reaktion dürfte sich vielmehr in der folgenden Weise vollziehen:



Daß die Salze der Sulfinsäuren viel leichter addieren als die freien Säuren, braucht nicht zu überraschen. Wir finden denselben Unterschied z. B. auch zwischen Enolaten und Enolen.

Anschließend sei noch auf eine frühere Beobachtung verwiesen⁵⁾, wonach auch die sogenannten Disulfoxyde durch Bromwasserstoffs reduziert werden; die Einwirkung erfolgt hier sogar am leichtesten. Wie bei den Sulfinsäuren ist das Reaktionsprodukt entweder ein Disulfid oder ein Arylschwefelbromid. So erhält man aus dem *p,p'*-Dinitro-diphenyldisulfoxyd mittels Bromwasserstoffs in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur das *p,p'*-Dinitro-diphenyldisulfid. Aus dem *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfoxyd entsteht dagegen unter den gleichen Bedingungen das *o*-Nitro-phenylschwefelbromid.

O. Hinsberg⁶⁾, der fand, daß das β -Naphthyldisulfoxyd bei längerem Kochen mit Jodwasserstoff und Natriumbisulfid in Eisessiglösung zum β -Naphthyldisulfid reduziert wird, folgert aus diesem Verhalten für die Konstitution der Disulfiddioxyde, daß es sehr zu-

¹⁾ B. 3, 965 [1870].

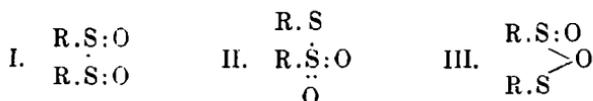
²⁾ B. 25, 75, 3477 [1892]. — Erdmann, A. 275, 306 [1893].

³⁾ Claasz, B. 45, 2424 [1912].

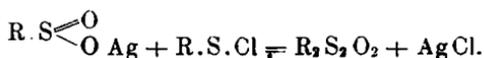
⁴⁾ Fries und Vogt, B. 44, 757 [1911]; A. 381, 313, 340 [1911].

⁵⁾ Fries und Vogt, A. 381, 313 [1911]. ⁶⁾ B. 41, 4295 [1908].

gunsten der symmetrischen Disulfoxyd-Formel (I) spricht und der Sulfonformel (II) nur geringe Wahrscheinlichkeit läßt.



Wir sind der Ansicht, daß die Beobachtung von Hinsberg und das Verhalten der Dioxyde gegen Bromwasserstoff, der sie schon bei gewöhnlicher Temperatur fast augenblicklich reduziert, sich mit ihrer Auffassung als Monosulfone von Disulfiden nicht verträgt, und daß man nur noch zwischen den Formeln I und III eine Entscheidung zu treffen hat. Denn die Formel III¹⁾, nach der die Dioxyde gemischte Anhydride von Sulfinsäuren und Sulfensäuren²⁾ sind, wird durch die oben erwähnte Beobachtung von Hinsberg nicht ausgeschlossen³⁾, weil sowohl Sulfinsäuren wie Sulfensäuren, unter den von ihm eingehaltenen Bedingungen, durch Jodwasserstoff zu Disulfiden reduziert werden. Auch das Verhalten der Dioxyde gegen Bromwasserstoff wird durch die Formel III gerade so gut zum Ausdruck gebracht wie durch die Formel I. Zugunsten der Anhydrid-Formel III spricht auch eine neuere Beobachtung von Zincke⁴⁾, nach der sich die Dioxyde leicht bilden, wenn man die Silbersalze der Sulfinsäuren mit Arylschwefelchloriden umsetzt:



Und A. Gutmann⁵⁾ stellt in letzter Zeit diese Formel wieder in den Vordergrund, weil er findet, daß schwach alkalische Reduktionsmittel die Dioxyde in Sulfinat und Mercaptide verwandeln. Den Anschauungen Gutmanns kann man aber entgegenhalten, daß die Disulfoxyd-Formel I dieses Verhalten genau so gut erklärt wie die Anhydrid-Formel III.

Wenn schon Disulfide durch Alkali verhältnismäßig leicht spaltbar sind⁶⁾, wird diese Eigenschaft den wahren Disulfoxyden (I) erst

¹⁾ R. Otto und A. Rössing, B. 19, 1240 [1886].

²⁾ B. 45, 2965 [1912].

³⁾ Auch die Bildung der Dioxyde durch Oxydation der Disulfide (O. Hinsberg, B. 41, 2836 [1908]) steht nicht im Gegensatz dazu. Durch Oxydation könnte die Bindung der beiden Schwefelatome ebenso leicht gelöst werden, wie es durch die Halogene geschieht.

⁴⁾ Zincke und Farr, A. 391, 72 [1912]; Zincke und Lenhardt, A. 400, 15 [1913].

⁵⁾ B. 47, 635 [1914].

⁶⁾ Vergl. hierzu E. Fromm, B. 41, 3403 [1908].

recht zukommen. Die Produkte einer solchen Spaltung können aber nur die gleichen sein, wie die eines Anhydrides der Formel III, nämlich Sulfinsäure und Sulfensäure¹⁾. Die Ergebnisse der alkalischen Reduktion lassen also einen Schluß zugunsten der einen oder der andren Auffassung ebensowenig zu wie die der alkalischen Spaltung²⁾. Auf Grund der folgenden Überlegungen, glauben wir, kann man aber die Anhydrid-Formel für die Dioxyde endgültig aus der Betrachtung ausschalten. Man kennt Anhydride der Sulfinsäuren und solche der Sulfensäuren, die Zincke³⁾ als Arylschwefeloxyde bezeichnet. Sulfinsäureanhydride⁴⁾ sind unbeständige Verbindungen. Schon im Natronkalk-Exsiccator gehen sie unter Wasseraufnahme in Sulfinsäuren über, die dann weitere Zersetzung erleiden. Wenn die Sulfensäureanhydride gegen Wasser auch beständig sind, so werden sie doch beim Kochen mit Alkohol und mit Eisessig leicht verändert, und Salzsäure oder noch besser eine Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig verwandelt sie leicht in Arylschwefelchloride. Die Dioxyde der Disulfide sind aber gegen all diese Agenzien vollkommen beständig. Man kann sie mit konzentrierter Salzsäure und mit Eisessig-Chlorwasserstoff lange kochen, ohne daß sie dabei eine Spaltung oder sonst eine Umsetzung erleiden. Auch Zusatz von Natriumsulfit, das sich bildendes Arylschwefelchlorid sofort zu beständigem Disulfid reduzieren sollte, ändert hieran nichts.

Ein solches Verhalten kann einem Sulfinsulfensäure-anhydrid, wie es die Formel III vorstellt, keinenfalls zukommen. Die Dioxyde der Disulfide sind demnach echte Disulfoxyde (I).

Bei der oben erwähnten Bildungsweise der Disulfoxyde aus Silber-sulfiniten und Arylschwefelchloriden reagiert das Schwefelhalogenid also gerade so wie Alkylhalogenide. Man hat zunächst die Bildung eines Monosulfons (II) anzunehmen, das aber sofort in das Disulfoxyd übergeht. Daß eine Verbindung mit der Gruppierung $\cdot\text{SO}_2\cdot\text{S}$ unbeständig ist und einer neuen Anordnung mit gleichmäßiger Belastung der beiden Schwefelatome zustrebt, das ist etwas durchaus Verständliches⁵⁾. Es erinnert das an die Unbeständigkeit der Systeme (H_2S und H_2SO_4) oder ($\text{R}\cdot\text{SH}$ und H_2SO_4). Auch hat man dabei an die Tatsache zu denken, daß Sulfone mit den gewöhnlichen kräftigen Reduktionsmitteln, sauren und alkalischen, nicht in Reaktion

¹⁾ E. Fromm, a. a. O. S. 3408. ²⁾ Otto und Rössing, a. a. O.

³⁾ Zincke und Farr, a. a. O. S. 67. Zincke und Lenhardt, a. a. O. S. 11.

⁴⁾ E. Knoevenagel und L. Polack, B. **41**, 3323 [1908].

⁵⁾ Vergl. hierzu A. Gutmanns Auffassung der Alkylthiosulfonate, B. **41**, 3351 [1908].

treten, daß sie sich aber durch Zusammenschmelzen mit Schwefel leicht reduzieren lassen ¹⁾).

Experimentelles.

I. Einwirkung von Bromwasserstoff auf Sulfinsäuren.

1. *o*-Nitro-benzol-sulfinsäure²⁾. Die Sulfinsäure wird in wenig Eisessig suspendiert. Auf Zusatz einiger Tropfen einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig geht in ganz kurzer Zeit alles in Lösung. Gleichzeitig macht sich das Freiwerden von Brom bemerkbar. Dann beginnt alsbald wieder die Abscheidung von Krystallen, die sich rasch vermehren. Es sind die langen, orange-gelben Nadeln des *o*-Nitro-phenylschwefelbromids³⁾, die gleich den richtigen Schmp. 85° zeigen.

Wegen der Leichtlöslichkeit des Schwefelbromids in Eisessig kann man vorteilhaft auch wie folgt verfahren: Man verteilt die fein gepulverte Sulfinsäure in nicht zu wenig Benzin und gibt ein paar Tropfen Bromwasserstoff-Eisessig hinzu. Dann schüttelt man kräftig, bis alles in Lösung gegangen ist, gießt das Benzin in eine flache Schale und stellt es zum Verdunsten. Das Schwefelbromid wird so in guter Ausbeute und rein erhalten.

Gibt man zur siedenden Eisessig-Lösung der Sulfinsäure nur ganz wenig Bromwasserstoff-Eisessig und kocht nochmals auf, dann wird das zunächst gebildete Bromid weiter reduziert zum *o,o'*-Dinitro-diphenylsulfid, das sich bereits aus der noch warmen Lösung abscheidet und scharf bei 198° schmilzt.

2. *p*-Chlor-*o*-nitro-benzol-sulfinsäure⁴⁾. Der Verlauf der Reaktion ist hier ganz der gleiche, wie bei der vorigen Verbindung. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht das *p*-Chlor-*o*-nitro-phenylschwefelbromid vom Schmp. 111°; in der Siedehitze bei Anwesenheit von wenig Bromwasserstoff erhält man dagegen das *p,p'*-Dichlor-*o,o'*-dinitro-diphenylsulfid, das bei 212° schmilzt.

3. α -Anthrachinon-sulfinsäure⁵⁾. Die Einwirkung von Bromwasserstoff führt hier ohne besondere Vorsichtsmaßregeln auch in der Siedehitze rasch und glatt zu dem sehr beständigen α -Anthrachinon-schwefelbromid⁶⁾, das aus der Eisessig-Lösung unmittelbar rein zur

¹⁾ B. 26, 2813 [1893]. ²⁾ Zincke und Farr, a. a. O.

⁴⁾ Zincke und Farr, a. a. O.

⁵⁾ Das Präparat verdanken wir Fräulein J. Bäumer. In ihrer demnächst erscheinenden Dissertation findet man eine genaue Beschreibung der Säure und des daraus gewonnenen Schwefelbromids und Disulfids.

³⁾ B. 45, 2972 [1912].

⁶⁾ Ebenda, S. 2967.

Abscheidung gelangt. Schmp. 214°. Beim Kochen von Jodwasserstoff in Eisessig-Lösung entsteht dagegen das α -Anthrachinondisulfid.

4. *p*-Nitro-benzol-sulfinsäure¹⁾. Man erhält hier mit Bromwasserstoff unter den bei dem ersten Beispiel beschriebenen Bedingungen stets nur das *p,p'*-Dinitro-diphenyldisulfid, das ohne weitere Reinigung den richtigen Schmp. 181° zeigt. Das *p*-Nitrophenylschwefelbromid scheint also noch unbeständiger zu sein als das Chlorid, dessen Zersetzlichkeit gegenüber dem *o*-Nitrophenylschwefelchlorid Zincke und Lenhardt²⁾ besonders hervorheben.

5. 1.5-Nitro-naphthalin-sulfinsäure³⁾. Die Reduktion mit Bromwasserstoff führt hier unmittelbar zu dem 5.5'-Dinitro-1-dinaphthyldisulfid. In der Siedehitze vollzieht sich die Reaktion augenblicklich. Beim Erkalten scheidet sich das Disulfid aus. Es krystallisiert aus Eisessig in gelblichen Blättchen, die bei 173° schmelzen. In Eisessig löst es sich ziemlich leicht, schwerer in Alkohol.

0.1157 g Sbst.: 0.1337 g BaSO₄.

C₂₀H₁₂O₄N₂S₂. Ber. S 15.70. Gef. S 15.86.

Durch Alkali und Traubenzucker, nach den Angaben von Claasz⁴⁾, läßt sich das Disulfid zum 1.5-Nitro-naphthylmercaptan reduzieren.

6. 4-Oxy-1-anthrachinon-sulfinsäure. Zur Gewinnung dieser Sulfinsäure bedienten wir uns der Methode von Blomstrand und Limpricht⁴⁾. Das dazu nötige 4-Oxy-1-anthrachinon-sulfochlorid wurde durch Chlorierung des 4-Oxy-1-anthrachinondisulfids⁵⁾ erhalten.

4-Oxy-1-anthrachinon-sulfochlorid.

1 Tl. fein gepulvertes Oxy-anthrachinondisulfid schlämmt man in 25 Tln. Eisessig oder Chloroform auf und schiebt durch die Flüssigkeit etwa 5 Minuten lang einen mäßig starken Chlorstrom. Man läßt noch etwa 10 Minuten stehen und saugt dann das Reaktionsprodukt, das sich in Krystallen abgeschieden hat, ab. Zur Reinigung wird es aus Chloroform umkrystallisiert. Goldglänzende Blättchen, die bei 246° schmelzen. In Chloroform, Eisessig und in Benzol ziemlich leicht löslich, schwerer in Benzin. Die Ausbeute ist wechselnd, aber immer gut.

¹⁾ B. 20, 1290 [1887]; 41, 2268 [1908]. A. 400, 15 [1913].

²⁾ a. a. O.

³⁾ Das Präparat verdanken wir Hrn. Prof. A. Reissert.

⁴⁾ a. a. O.

⁵⁾ Das Oxy-anthrachinondisulfid ist leicht aus 1.4-Brom-oxy-anthrachinon und Natriumdisulfid darstellbar. Vergl. auch Gattermann, A. 393, 163 [1912].

0.1734 g Sbst.: 1297 g BaSO₄, 0.0787 g AgCl.

C₁₁H₇O₅Cl. Ber. S 9.94, Cl 10.99.

Gef. > 10.27, > 11.18.

4-Oxy-1-anthrachinon-sulfinsäure.

10 g 4-Oxy-1-anthrachinon-sulfochlorid werden mit 10 g Natriumbicarbonat zusammen gepulvert und das Gemisch in eine Lösung von 9 g krystallisiertem Natriumsulfit in 100 ccm Wasser eingetragen. Unter fortwährendem Schütteln erwärmt man nun langsam bis auf etwa 70°. Das gelbe Sulfochlorid verschwindet allmählich, und dafür scheidet sich das rote Natriumsalz der Sulfinsäure aus. Man neutralisiert nun mit verdünnter Salzsäure und bringt durch Kochen unter weiterem Zusatz von Wasser alles in Lösung. Wenn nötig, wird filtriert und aus dem Filtrat durch konzentrierte Salzsäure die freie Sulfinsäure zur Ausscheidung gebracht. Sie krystallisiert in gelben, glänzenden Täfelchen, die bei 165° sich rot zu färben beginnen und bei etwa 250° unter Zersetzung schmelzen. In reinem Wasser ist die Sulfinsäure ziemlich leicht löslich, viel schwerer in angesäuertem Wasser.

0.1745 g Sbst.: 0.1394 g BaSO₄.

C₁₄H₈O₅S. Ber. S 11.13. Gef. S 10.97.

Die Sulfinsäure bildet rote Alkalisalze, die in Nadeln krystallisieren und sich in Wasser nicht ganz leicht lösen.

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig auf die Sulfinsäure unter den im 1. Beispiel angegebenen Bedingungen erhält man allemal nur das 4-Oxy-1-anthrachinondisulfid, das bei 307° schmilzt und aus Nitrobenzol in rotbraunen Nadeln krystallisiert.

Daß kein Schwefelbromid hierbei entsteht, erscheint zunächst auffällig, wenn man bedenkt, wie leicht gerade aus der Anthrachinon-sulfinsäure das entsprechende Schwefelbromid erhältlich ist. Es steht das aber im Einklang mit der Tatsache, daß es auf keine Weise gelingen wollte, durch Einwirkung von Brom auf das Oxy-anthrachinondisulfid das zugehörige Schwefelbromid zu erhalten. Das Brom wirkt hier nicht ein, während bei dem Anthrachinondisulfid selbst die Bildung des Bromides sehr leicht erfolgt.

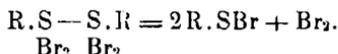
Auch beim Kochen einer Eisessiglösung der Sulfinsäure mit Jodwasserstoff erhält man das Disulfid.

7. β -Naphthalin-sulfinsäure. Die Reduktion mit Bromwasserstoff führt hier zum Disulfid. Sie tritt außerordentlich leicht ein, das freiwerdende Brom bewirkt aber Kernsubstitution, und man erhält dann ein Gemisch von Verbindungen, das nur schwer fest wird.

Zu dem reinen Disulfid gelangt man aber auf die folgende Weise: Der in Eisessig verteilten Sulfinsäure mengt man eine zur Aufnahme des Broms ausreichende Menge feingepulverten Natriumsulfites bei, erhitzt zum Sieden und versetzt mit Bromwasserstoff-Eisessig. Die Reaktion vollzieht sich augenblicklich. Das Disulfid wird mit Wasser gefällt, es ist halogenfrei. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzin zeigt es den richtigen Schmp. 139°.

II. Einwirkung von Bromwasserstoff auf Disulfoxyde¹⁾.

1. *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfoxyd. Das fein verriebene Disulfoxyd wird in Benzin aufgeschlämmt, einige Tropfen Bromwasserstoff-Eisessig hinzugefügt und das Ganze kräftig durchgeschüttelt. Die Reaktion tritt sehr rasch ein, wobei alles in Lösung geht. Duunetet man jetzt das Benzin rasch ab, dann hinterbleibt das *o*-Nitro-phenylschwefelbromid in langen, orangegelben Nadeln, die bei 85° schmelzen. Den Reaktionsverlauf hat man sich so vorzustellen, daß zunächst ein Tetrabromid²⁾ entsteht, das im Sinne der folgenden Gleichung zerfällt:



Arbeitet man in Eisessig-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, dann erhält man auch das Arylschwefelbromid. Läßt man aber auf die siedende Eisessig-Lösung des Disulfoxyds nur ganz wenig Bromwasserstoff einwirken, dann kommt das Disulfid zur Abscheidung.

2. *p,p'*-Dichlor-*o,o'*-dinitro-diphenyldisulfoxyd³⁾. Die Einwirkung von Bromwasserstoff verläuft hier genau so, wie in dem ersten Beispiel. Je nach den Bedingungen entsteht das *p*-Chlor-*o*-nitro-phenylschwefelbromid (Schmp. 111°) oder das entsprechende Disulfid (212°).

3. *p,p'*-Dinitro-diphenyldisulfoxyd. Es wollte uns hier auf keine Weise gelingen, mittels Bromwasserstoffs das *p*-Nitro-phenylschwefelbromid zu erhalten. Vielmehr entstand immer das Disulfid, entsprechend den Angaben von Zincke und Lenhardt⁴⁾.

4. Diphenyldisulfoxyd. Auch bei diesem einfachsten aromatischen Disulfoxyd bewirkt Bromwasserstoff die Bildung des Disulfids, gleichzeitig tritt aber Kernsubstitution durch das freiwerdende Brom ein. Man vermeidet dies, indem man der Eisessig-Lösung des

¹⁾ Fries und Vogt, A. 381, 313 Anm. [1911].

²⁾ Zincke und Farr (a. a. O. S. 73) haben dieses Perbromid offenbar in Händen gehabt. Bei unserer Versuchsanordnung haben wir es nie beobachtet.

³⁾ Schmp. 143°. Das Präparat verdanken wir Fräulein J. Bäumer.

⁴⁾ a. a. O.

Disulfoxydes gepulvertes Natriumsulfit in ausreichender Menge zusetzt, die Lösung zum Sieden erhitzt und dann erst Bromwasserstoff-Eisessig zugibt.

III. Einwirkung von Jodwasserstoff auf α -Anthrachinon-sulfensäure.

Versetzt man eine Eisessig-lösung der α -Anthrachinon-sulfensäure mit starker Jodwasserstoffsäure und erwärmt im Wasserbad, dann tritt rasch Reaktion ein unter Abscheidung von Krystallen. In diesen liegt aber nicht das erwartete α -Anthrachinonylschwefeljodid vor, sondern das Di- $[\alpha$ -anthrachinonyl]-disulfid. Auch wenn man die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur vornimmt, wirkt die Sulfensäure lediglich oxydierend.

In Übereinstimmung hiermit wird auch das *o,o'*-Dinitro-phenylschwefeloxyd¹⁾ — das Anhydrid der hypothetischen *o*-Nitrobenzol-sulfensäure — durch Jodwasserstoff nicht in ein Arylschwefeljodid verwandelt, sondern zum *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid reduziert. Daß hierbei Disulfide entstehen und nicht Mercaptane, wird man wohl so deuten müssen, daß die Jodide als unbeständige Zwischenprodukte auftreten und dann im Sinne folgender Gleichung zerfallen:



Auch die Bildung von Disulfiden bei der Reduktion von Sulfisäuren mit Jodwasserstoff dürfte in ähnlicher Weise erfolgen.

177. C. Liebermann und M. Kardos: Über das Verhalten des Aceanthrenchinons gegen verdünntes Alkali.

(Eingegangen am 4. April 1914.)

In unseren²⁾ Arbeiten über das Aceanthrenchinon haben wir das Verhalten desselben gegen verdünnte Alkalien noch nicht behandelt, weil die Untersuchung anfangs Schwierigkeiten bot, die wir nur allmählich überwinden konnten. Nachdem wir die einzelnen Produkte rein herausgearbeitet haben, ergibt sich der Vorgang ziemlich einfach, zum Teil als hydrolytische Aufspaltung, zum Teil als mehr oder weniger weitgehende Oxydation.

¹⁾ Zincke und Farr, a. a. O.

²⁾ Liebermann und Zsuffa, B. 44, 352 [1911]; Kardos, B. 46, 2086 [1913].