

Die nunmehr zugängliche Quercussäure wird untersucht; die Kalschmelze lieferte bis jetzt keine greifbaren Spaltstücke, jedenfalls kein Phloroglucin, das frühere Autoren aus dem Eichen-Gerbstoff erhalten haben. Es dürfte aus dem beigemengten Quercetin stammen. Der Eichen-Gerbstoff ist kein Phloroglucin-Gerbstoff und zeigt, solange er unverändert ist, keine Neigung zur Bildung von »Gerbstoffrot«.

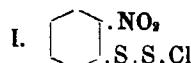
Freiburg i. Br., Juli 1921.

270. Hans Lecher und Kurt Simon:
Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels, VII.¹⁾: Über das
***o*-Nitrophenyl-dithiochlorid.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissensch. zu München.]
 (Eingegangen am 13. Mai 1922.)

Die Chemie der aromatischen Diazoverbindungen birgt auch heute noch für den Theoretiker manches reizvolle Rätsel. Wir haben den gewagten Versuch gemacht, die Probleme der Diazochemie einmal von einer ganz anderen Seite aus aufzurollen, indem wir den Diazostickstoff durch ein anderes Metalloid, den Schwefel, ersetzen. Man kommt so zu Stoffen, welche den aromatischen Diazoverbindungen bis zu einem gewissen Grade formal entsprechen, und es war unsere Aufgabe, festzustellen, ob über die formale Analogie hinaus eine wirkliche Wesensgleichheit dieser Verbindungstypen Ar.N₂.X und Ar.S₂.X besteht. Wir dachten dabei natürlich an die charakteristischen Züge der aromatischen Diazochemie: an das Auftreten von Diazonium-Verbindungen mit wahrem Salzcharakter, an die Isomerie-Erscheinungen, an den festen Zusammenhalt der beiden Stickstoff-Atome und die damit zusammenhängenden Diazospaltungen und endlich an die Kupplungsreaktionen.

Vor kurzer Zeit haben wir in einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ die Darstellung der Verbindung I. beschrieben, welche wir — einer



Anregung von geschätzter Seite folgend — nunmehr *o*-Nitrophenyl-dithiochlorid nennen wollen. Wir haben ein Nitro-derivat des noch nicht dargestellten Phenyl-dithiochlorids zu unserer Untersuchung gewählt, weil wir in ihm auf Grund der

¹⁾ VI. Mitteil.: B. 54, 2249 [1921].

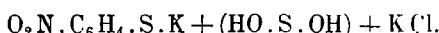
Zinckeschen Erfahrungen über Aryl-schwefelchloride¹⁾ mit Recht eine halbwegs stabile Verbindung erwarteten. Dabei mußten wir allerdings den Nachteil mit in Kauf nehmen, daß die Nitrogruppe die Basizität eines eventuellen »Aryl-dithionium«-Komplexes stark herabdrücken würde.

Da es Sulfoniumsalze gibt, welche den Ammoniumsalzen analog sind, so war es nämlich nicht ausgeschlossen, daß den Diazoniumchloriden $[Ar.N; N]^+ \cdot Cl^-$ heteropolare »Dithioniumchloride« $[Ar.S:S]^+ \cdot Cl^-$ entsprechen. Unsere Untersuchung hat nicht nur diese Möglichkeit beim *o*-Nitrophenyl-dithiochlorid verneint, sondern weiterhin einen noch tiefer gehenden Wesensunterschied dieser Schwefel- und Stickstoffverbindungen ergeben.

Unser Dithiochlorid ist kein Salz, da es in Äthylenchlorid²⁾ den Strom nicht leitet. Mit dieser Feststellung entfällt auch jeder Grund für eine Formulierung als »Dithioniumchlorid«; isomere, leicht ineinander überführbare Dithioderivate $Ar.S(:S).X$ und $Ar.S.S.X$ sind nicht zu erwarten.

Die »Diazospaltungen« werden dadurch erleichtert, daß das zweiatomige Stickstoffmolekül in den aromatischen Diazo-verbindungen schon vorbereitet ist. Da eine solche »Vorbereitung« des Schwefelmoleküls in den Aryl-dithiochloriden nicht vorhanden ist, so kann schon *a priori* auf analoge Erscheinungen in der Schwefelreihe nicht gerechnet werden. Der Unterschied von den Stickstoffverbindungen beschränkt sich aber nicht nur auf das Fehlen solcher Reaktionen, bei denen beide Schwefelatome zusammen elementar herausgespalten werden; denn in der Schwefelreihe wird überdies die S.S-Bindung durch doppelte Umsetzungen, besonders durch alkalische Hydrolyse leicht gelöst.

Behandelt man nämlich das *o*-Nitrophenyl-dithiochlorid mit warmer Lauge, so tritt eine Spaltung in Mercaptid und Alkalichlorid einerseits, Sulfoxylat³⁾ andererseits ein:



¹⁾ Diskussion und Literatur-Zusammenstellung s. Lecher u. Wittwer, B. 55, 1474 [1922].

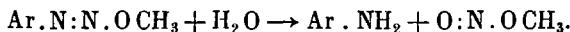
²⁾ Wir waren auf ein indifferentes organisches Solvens angewiesen; über eine Leitfähigkeitsbestimmung (von Triphenylmethyl-perchlorat) in Äthylenchlorid vergl. K. A. Hofmann, H. Kirmreuther u. A. Thal, B. 43, 187 [1910].

³⁾ Hier und in den folgenden analogen Fällen gelangte das Sulfoxylat erst in Form seiner Zersetzungprodukte zur Beobachtung.

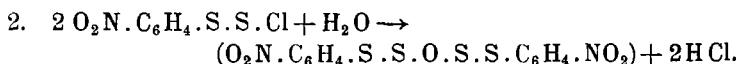
Dies ist ein Reaktionsverlauf, welcher der aromatischen Diazochemie im allgemeinen fremd ist; ihm würde dort eine Hydrolyse der Diazoverbindung in Amin und Nitrit entsprechen:



Eine solche Spaltung als typische Reaktion ist aber nur bei den Diazo-estern von Hantzsch¹⁾ beobachtet worden:



Mit Wasser geht die Spaltung des *o*-Nitrophenyl-dithiochlorids nicht so weit wie mit Lauge; es erfolgt anscheinend nur Hydrolyse der Schwefel-Chlor-Bindung:



Das skizzierte »Aryl-dithio-oxyd« hat sich indes wegen seiner Zersetzung nicht in reiner Form fassen lassen.

Auf Grund der mitgeteilten Tatsachen müssen wir uns folgende Vorstellung von der Natur des *o*-Nitrophenyl-dithiochlorids machen: Das Schwefelatom, welches bei der alkalischen Hydrolyse intermediär als Sulfoxylsäure austritt, spielt die Rolle eines positiven Molekülbestandteils, mit dem als negative Liganden einerseits Chlor, andererseits der Mercaptanrest verbunden sind. Die Aryl-dithiochloride gehören also zu der relativ kleinen Klasse von Sulfiden, bei deren Reaktionen zweiwertiger Schwefel wie ein positives Element fungiert, ohne daß aber seine Bindungen heteropolar und ionogen wären.

Zu dieser Verbindungsklasse gehört zunächst das Schwefeldichlorid, Cl.S.Cl. Ersetzen wir darin ein Chlor durch einen aromatischen Mercaptanrest, so kommen wir zu unseren Aryl-dithiochloriden, ArS.S.Cl. Tauschen wir auch das zweite Chlor gegen einen Mercaptanrest, so gelangen wir zu Diaryl-trisulfiden, welche sich wie »Schwefel-dimercaptide«, ArS.S.SAr, verhalten. Das *o*,*o'*-Dinitro-diphenyltrisulfid (II.) wird in der Tat durch Alkali zu Mercaptid und Sulfoxylat hydrolysiert:

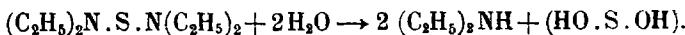


Auch die Thioderivate sekundärer Amine²⁾ gehören hierher, da sie bei der Hydrolyse durch Säuren in Aminsalz und

¹⁾ B. 36, 3097 [1903].

²⁾ Lengfeld u. Stieglitz, B. 28, 575 [1895]. — Michaelis, B. 28, 1012 [1895]. — R. Schenck, A. 290, 178 [1896].

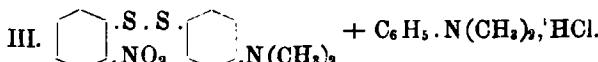
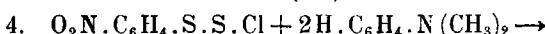
Sulfoxylsäure gespalten werden; z. B.:



In den meisten anderen Sulfiden fungiert aber der zweiwertige Schwefel negativ und liefert bei der Hydrolyse Schwefelwasserstoff.

Gegenüber den geschilderten Wesensunterschieden der aromatischen Diazo- und Dithioverbindungen bedeutet es nicht mehr als eine formale Analogie, daß beide kuppeln. Denn außer den aromatischen Diazoverbindungen kuppeln ja auch viele andere Stoffe mit leicht beweglichen negativen Gruppen. Einer Diazokupplung mit *N*-Dimethyl-anilin zu einem Azokörper:

$Ar \cdot N_2 \cdot X + H \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \rightarrow Ar \cdot N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + HX$
entspricht die glatte Umsetzung des Aryl-dithiochlorids zu einem gemischten Disulfid (III.):



Da dieses Disulfid bei der Reduktion keinen Schwefelwasserstoff liefert, ist für dasselbe die Formulierung $Ar \cdot S(:S) \cdot Ar'$ und für das Aryl-dithiochlorid die Formel $Ar \cdot S(:S) \cdot Cl$ ausgeschlossen.

Der Umsetzung eines Diazokörpers zu einer Diazoaminoverbindung, $Ar \cdot N \cdot N \cdot NR_2$, entspricht die Reaktion unseres Dithiochlorids mit *o*-Nitro-thiophenol, die glatt zum Trisulfid (II.) führt. Auch mit Piperidin setzt sich das Aryl-dithiochlorid um, doch konnte das gemischte Disulfid (IV.) $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot NC_5H_{10}$ nicht in definierter Form gefaßt werden.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von *o*-Nitro-phenylmercaptan,
 $C_6H_4(NO_2)^2(SH)$ ¹⁾.

Die früher angegebene Darstellungsmethode des *o*-Nitrophenyl-dithiochlorids wollen wir noch durch eine präzise Vorschrift für die Bereitung des *o*-Nitro-thiophenols ergänzen. Wir hatten Schwierigkeiten, die benötigten größeren Mengen dieses Mercaptans zu erhalten. Auf Grund sehr zahlreicher Versuche empfehlen wir für die Darstellung des reinen Produkts das Verfahren von Claäß¹⁾, bei welchem jedoch die nachstehend mitgeteilten Bedingungen eingehalten werden müssen:

¹⁾ B. 45, 2427 [1912].

21 g Traubenzucker und 30 g staubfein gepulvertes *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid werden mit 100 ccm 95-proz. Alkohol angerührt und so über Nacht stehen gelassen. Diese Mischung wird in einem offenen Rundkolben auf dem Wasserbade unter Umschwenken erwärmt. Man hält die Temperatur ständig auf 60–70° und fügt eine Lösung von 16 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser in Portionen von etwa 5 ccm zu; nach Zugabe der letzten Portion erwärmt man noch ca. $\frac{1}{4}$ Stde. auf die angegebene Temperatur. Das ungelöste Disulfid verschwindet fast ganz. Die intensiv rote Flüssigkeit wird noch warm in 400 ccm Wasser gegossen, wobei eine geringfügige, bräunlich-gelbe Verunreinigung, ausfällt. Dann wird gleichzeitig durch mehrere Faltenfilter in ein verrührtes Gemisch von 75 ccm konz. Salzsäure und Eis filtriert, wobei man durch weiteres Einwerfen von Eis kühl halten muß. Das braun ausgefallene Rohprodukt wird rasch abgesaugt, mit Wasser gewaschen und sofort ins Vakuum über Schwefelsäure und Atzkali gebracht; Ausbeute um 18 g oder 60% der Theorie.

Zur Reinigung krystallisieren wir aus einem Gemisch von 1 Vol.-Tl. Tetrachlorkohlenstoff und 2 Vol.-Tln. Petroläther (Sdp. 50–70°) um, welches das spez. Gewicht 0.990–0.995 besitzt. Auf 18 g Rohprodukt verwenden wir 280 ccm der Mischung und erhalten durch Krystallisation bei 0° rd. 13 g reines Produkt. Durch Einengen der Mutterlauge wird einerseits minder reines Mercaptan, andererseits ein Destillat gewonnen, welches durch Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff oder Petroläther auf die oben angegebene Dichte gebracht wird und dann wieder zum Umkrystallisieren dient. Es ist wichtig, bei der Darstellung und beim Umkrystallisieren jede überflüssige Verzögerung und unnötig langes Erwärmen zu meiden.

Das reine *o*-Nitro-thiophenol bildet harle, gelbe Krystalle vom Schmp. 57–58⁰1). Ein gutes Produkt muß sich klar in Äther (gelb) und in wäßrigem Ammoniak (rot) lösen. In wohl verschlossenen Flaschen sind reine Präparate unbegrenzt haltbar. An der Luft oxydiert sich das Mercaptan in freiem Zustand allmählich, in alkalischer Lösung rasch zum Disulfid.

o-Nitrophenyl-dithiochlorid (I.).

Prüfung auf Leitfähigkeit: Es wurde eine rund $\frac{1}{10}\text{-n}$. und eine ca. $\frac{1}{1}\text{-n}$. Lösung in reinem Äthylchlorid untersucht. Mit der üblichen Versuchsanordnung und einem Gefäß von der Widerstandskapazität $C = 0.4228 \text{ cm}^{-1}$ war nicht die geringste Leitfähigkeit nachzuweisen.

Beständigkeit beim Aufbewahren und Erhitzen: Die in Einschmelzröhren verwahrte, reine Substanz scheint bei Zimmertemperatur lange haltbar zu sein. Auch gegen Hitze erwies

1) Der von Blanksma, R. 20, 400 [1901], angegebene Schmp. ist zu tief; vergl. auch F. Mayer, B. 42, 3059 Anm. 2 [1909].

sich der Stoff beständiger, als wir erwartet hatten. So veränderte sich nur sehr wenig bei 3-stündigem Kochen einer kaltgesättigten Ligroin-Lösung (Sdp. 80—100°). Erhitzt man die Substanz ohne Lösungsmittel durch ein Paraffinbad, so verändert sich die Schmelze etwa ab 100° Badtemperatur: sie wird dunkler, ab etwa 150° entweicht Chlorschwefel, und oberhalb 200° tritt Verpuffung ein.

Die Hydrolyse des *o*-Nitrophenyl-dithiochlorids.

Spaltung durch Wasser (Gl. 2.): Diese Reaktion wurde sowohl durch Verreiben mit Wasser von Zimmertemperatur, als auch durch Verreiben mit Eis durchgeführt. Bei dieser Hydrolyse trat keine schweflige Säure auf. Neben Chlorwasserstoff entstand ein chlorfreier, fester Körper, welcher vermutlich das Oxyd $[O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S]_2O$ ist. Obwohl wir viel Mühe darauf verwendeten, ist es uns nicht gelungen, diese Verbindung in einwandfreiem Zustand zu erhalten. Der Stoff scheint hartnäckig von einer Verunreinigung durch Disulfid begleitet zu werden und recht zersetzlich zu sein. Die erhaltenen Produkte entwickelten beim Schmelzen Schwefeldioxys und zersetzen sich bisweilen schon im Exsiccator unter Abspaltung von SO_2 . In alkoholischem Kali lösten sie sich mit roter Farbe, indem wohl eine weitere Hydrolyse zu Mercaptan und Sulfoxylsäure eintrat.

Spaltung durch Kalilauge (Gl. 1.): Die Spaltung durch wäßriges Alkali führt gleich zu dieser Etappe; es entsteht Alkalichlorid, Mercaptid und intermediär wohl Sulfoxylat. Da die Reaktion erst beim Erwärmen genügend rasch erfolgt, sind keine quantitativen Mercaptan-Ausbeuten zu erwarten; denn es ist klar, daß die Nitrogruppe gegen die Gruppe .SK in der Wärme nicht indifferent ist. Um wenigstens das verbliebene Mercaptan möglichst vollständig zu isolieren, haben wir es nach Claaß¹⁾ in die stabilere *o*-Nitrophenyl-thioglykolsäure, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$, übergeführt.

2.2 g gepulvertes *o*-Nitrophenyl-dithiochlorid ($\frac{1}{100}$ Mol.) wurden mit 30 ccm 50-proz. Kalilauge unter Stickstoff auf dem Wasserbade erwärmt. Die Verbindung verschwand in einer Viertelstunde, und es resultierte eine tiefrote Lösung. Die rasch auf Zimmertemperatur gekühlte Flüssigkeit wurde durch Glaswolle filtriert, um einen ganz geringen ungelösten Rückstand zu entfernen, und dann unter Eiskühlung eben essigsauer gemacht.

¹⁾ B. 45, 749, 2427 [1912].

Durch Zusatz von Natriumcarbonat und gelindes Erwärmen wurde das abgeschiedene Mercaptan wieder gelöst. Die rote Flüssigkeit wurde mit einer Lösung von 2.5 g Chlor-essigsäure (Überschüß) und 3.8 g kryst. Natriumcarbonat in 50 ccm Wasser versetzt, $\frac{1}{4}$ Stde. auf 60° erwärmt und nach Wiederabkühlung auf Zimmertemperatur mit verd. Schwefelsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt. Dabei fielen 0.9 g (ber. 2.1 g) *o*-Nitrophenyl-thioglykolsäure aus, rein nach Umkristallisieren aus Benzol unter Tierkohle-Zusatz, identifiziert durch Schmelzpunkt und Mischprobe.

Durch besondere Versuche haben wir uns überzeugt, daß Bildung und Darstellung der *o*-Nitrophenyl-thioglykolsäure aus reinem *o*-Nitrophenylmercaptan und Chlor-essigsäure unter den Claaßschen Bedingungen quantitativ verlaufen und auch durch Anwesenheit von Thiosulfat nicht beeinträchtigt werden. Das Manko unserer Ausbeute ist also auf einen Fehlbetrag von Mercaptan und letzterer wohl auf Zersetzung (s. o.) zurückzuführen.

Zersetzt man das Dithiochlorid in der oben beschriebenen Weise mit 50-proz. Kalilauge und säuert die entstandene rote Lösung unter Eiskühlung mit Salzsäure an, so fällt das Mercaptan aus. Das gelbe Filtrat vom *o*-Nitro-thiophenol scheidet dann allmählich Schwefel aus und nimmt einen intensiven Geruch nach schwefriger Säure an. Wird es im Vakuum bis zu reichlicher Kochsalz-Abscheidung eingeengt und ausgeäthert, so geht nichts in den Äther; die ätherlösliche *o*-Nitrophenyl-sulfinsäure¹⁾ findet sich also nicht unter den Reaktionsprodukten.

Die Kupplung mit *N*-Dimethyl-anilin (Gleichung 4.):
[(Dimethyl-amino)-4-phenyl]-[nitro-2'-phenyl]-disulfid (III.).

Zu einer gekühlten Mischung von 3.6 g ($3\frac{3}{100}$ Mol.) Dimethyl-anilin mit 25 ccm trockenem Äther wurde eine Lösung von 2.2 g *o*-Nitrophenyl-dithiochlorid in 25 ccm absol. Äther zuge tropft; dabei schied sich salzaures Dimethyl-anilin aus. Zur Beendigung der Reaktion wurde $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Das Produkt wurde mit Wasser und Ammoniak versetzt und der Wasserdampf-Destillation unterworfen, bis der Äther und alles Dimethyl-anilin übergegangen waren. Der Rückstand wurde mit Benzol extrahiert. Der rote Benzolextrakt hinterließ beim Eindampfen ein rotes Öl, welches beim Anreiben mit

¹⁾ Claaß, A. 380, 303 [1911]; Zincke u. Farr, A. 391, 73 [1912].

Äther orangefarben krystallisierte; 2.5 g (statt 3.06 g). Zur Entfernung einer geringen Verunreinigung wurde in verd. Salzsäure gelöst, filtriert und mit Ammoniak wieder gefällt. Zur Analyse wurde noch aus Alkohol umkrystallisiert.

0.1768 g Sbst.: 0.3541 g CO₂, 0.0738 g H₂O. — 0.2074 g Sbst.: 17.8 ccm trockn. N (23°, 700 mm).

C₁₄H₁₄O₂N₂S₂ (306.32). Ber. C 54.87, H 4.61, N 9.15.
Gef. » 54.64, » 4.67, » 9.12.

Das gemischte Disulfid bildet orangefarbene Tafeln, die bei 115.5—117° (korrig.) zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Sehr leicht löslich in Benzol, mäßig in Äther. Löslich in verd. Salzsäure unter Salzbildung. Nicht thermochrom.

Umsetzung mit *o*-Nitro-phenylmercaptan:
o,*o'*-Dinitro-diphenyltrisulfid (II.).

Zu einer Lösung von 2.2 g *o*-Nitrophenyl-dithiochlorid in 30 ccm absol. Äther wurde eine Lösung der äquivalenten Menge (1.6 g) *o*-Nitro-thiophenol in 30 ccm trockenem Äther getropft. Das ausgefallene *o*,*o'*-Dinitro-diphenyltrisulfid wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute 3.15 g (ber. 3.4 g).

Schöne, gelbe Nadeln. Da in der Gegend des Schmelzpunkts Zersetzung eintritt, variiert der Schmp. um wenige Grade je nach Art des Erhitzens. Nach Einbringen in den vorgewärmten Apparat und raschem Erhitzen schmilzt der Körper recht scharf von 174.5—176° (korrig.) zu einer hellgelben Schmelze, die bei weiterem Erhitzen ganz dunkel wird und Gas entwickelt. Blanksma¹⁾ gibt für die auf anderem Wege dargestellte Verbindung den Schmp. 185° an, der zweifellos viel zu hoch ist; wir bezweifeln, daß die Substanz von Blanksma reines Trisulfid war.

0.2004 g Sbst.: 0.3122 g CO₂, 0.0468 g H₂O. — 0.2066 g Sbst.: 15.4 ccm trockn. N (21°, 723 mm).

C₁₂H₈O₄N₂S₃ (340.32). Ber. C 42.33, H 2.37, N 8.23.
Gef. » 42.50, » 2.61, » 8.23.

Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Kaliumhydroxyd-haltiger Methylalkohol nimmt schon in der Kälte, wässerige Lauge in der Wärme mit roter Farbe auf. Gegen Erhitzung ist die Substanz — im Gegensatz zum Disulfid — nicht sehr beständig. Nach mehrstündigem Kochen einer XyloLösung schied sich beim Erkalten unscharf und etwa 15° zu tief schmelzende

¹⁾ R. 20, 144 [1901].

Substanz aus. Auch Umkristallisieren ist abzuraten, weil schon hierbei eine geringfügige Zersetzung eintritt und das Produkt weniger rein wird.

Wir haben auch die Darstellung des Trisulfids direkt aus dem Mercaptan und Schwefeldichlorid versucht, um derart die mühsame Isolierung des Dithiochlorids zu umgehen. Beim Tropfen einer Mischung von $\frac{1}{100}$ Mol. SCl_2 und 25 ccm Chloroform zu einer turbinierten, gekühlten Lösung von $\frac{2}{100}$ Mol. Mercaptan in 20 ccm Chloroform fiel jedoch ein unreines, unscharf schmelzendes Produkt aus. Dies erklärt sich daraus, daß Schwefeldichlorid neben unserem Dithiochlorid und dem daraus weiter gebildeten Trisulfid infolge seines Gehaltes an S_2Cl_2 und Cl_2 auch geringe Mengen des Disulfids und Tetrasulfids bildet, welche nicht vom Trisulfid, wohl aber leicht vom Aryldithiochlorid zu trennen sind¹⁾.

Eine Darstellung des Trisulfids aus *o*-Nitrophenyl-schwefelchlorid und Schwefelwasserstoff war nicht realisierbar, da das Chlorid in benzolischer Lösung durch H_2S nicht angegriffen wurde.

Alkalische Hydrolyse des *o*,*o'*-Dinitro-diphenyl-trisulfids (Gleichung 3).

1.1 g gepulvertes Trisulfid wurden mit 15 ccm 50-proz. Kalilauge auf etwa 70—80° erwärmt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. war der größte Teil mit intensiv roter Farbe in Lösung gegangen. Die rasch auf Zimmertemperatur gekühlte Flüssigkeit wurde durch Glaswolle in ein Gemisch von 15 ccm konz. Salzsäure und Eis filtriert; auf der Glaswolle blieb eine geringe Menge *o*,*o'*-Dinitro-diphenyldisulfid, im Filtrat fiel das Mercaptan aus. Dieses wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen; Ausbeute 0.75 g (statt 1.0 g) an bereits ziemlich reinem, in Ammoniak fast völlig löslichem Produkt. Nach Umkristallisieren aus Gasolin wurde das ganz reine Präparat durch Schmp. und Mischprobe identifiziert.

Das salzaure Filtrat vom Mercaptan schied allmählich Schwefel aus und nahm intensiven Geruch nach SO_2 an; der beim Eindampfen verbliebene Rückstand gab an Äther keine *o*-Nitrophenylsulfinsäure ab.

Reaktion mit Piperidin.

Eine Lösung von 2.2 g unseres Dithiochlorids in 22 ccm absol. Äther wurde zu einer gekühlten Mischung von 2.2 g reinem Piperidin (Überschuß) mit 22 ccm trocknem Äther getropft. Dabei schieden sich 0.95 g (ber. 1.2 g) Piperidin-Chlorhydrat ab. Aus dem gelben, nach Piperidin riechenden Filtrat wurde der Äther abdestilliert, wobei ein gelber, mit Öl imprägnierter Krystallbrei zurückblieb. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure wurde die nunmehr Piperidin-freie Masse mit

1) vergl. unsere vorläufige Mitteilung.

Ather angereißen, wobei 0.7 g *o,o'-Dinitro-diphenyldisulfid* ungelöst blieben; aus der ätherischen Lösung waren keine krystallisierten Produkte zu erhalten. Das in Ather sehr schwer lösliche *o,o'-Dinitro-diphenyldisulfid* konnte im ursprünglichen Reaktionsprodukt noch nicht vorhanden sein.

In der Annahme, daß bei diesem Versuche das gemischte Disulfid durch überschüssiges Piperidin allmählich zersetzt worden war, haben wir bei einem zweiten Versuche die erhaltene Ather-Lösung durch sofortiges Ausschütteln mit Wasser vom Piperidin (*und* Piperidin-Chlorhydrat) befreit und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Eindampfen im Vakuum lieferte ein rötlich gelbes Öl, welches in der Tat nur Spuren von *o,o'-Dinitro-diphenyldisulfid* enthielt, da es sich in Gasolin fast ohne Rückstand löste; die Menge des Öls entsprach der berechneten Ausbeute von dem erwarteten gemischten Disulfid (Formel IV.). Das Produkt war indes weder unzersetzt destillierbar noch krystallisierbar, so daß seine Einheitlichkeit unbewiesen ist. Seine ätherische Lösung gab mit alkoholischen Kali Rötfärbung.

271. Kurt Heß und Ernst Meßmer: Zur Kenntnis der Cellulose-Kupfer-Verbindungen (teilweise mitbearbeitet von Fr. E. Jagla). (VII. Mitteilung über Cellulose.)

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 28. Juni 1922.)

Wir haben vor 1½ Jahren wahrscheinlich gemacht¹⁾, daß die Fähigkeit der Cellulose, hohe spezifische Drehwerte in ihren Kupferhydroxyd-Ammoniak-Lösungen zu zeigen, auf die Existenz von komplexen Kupferverbindungen zurückgeführt werden muß.

Die neue Vorstellung leitete sich aus der Analogie mit den Beobachtungen ab, die wir bei einfachen Polyoxyverbindungen (Rohrzucker und α-Methyl-glykosid) gemacht hatten. Rohrzucker z. B. ist in Kupferoxyd-Ammoniak einer starken Drehwerts-Beeinflussung unterworfen, die von dem Verhältnis Kupfer: Kohlehydrat abhängt, und die bei einem bestimmten Wert dieses Verhältnisses ein Maximum aufweist²⁾. Eine Auswertung der Messungen auf Grund des Massenwirkungsgesetzes erfolgte damals nicht. Eine solche Auswertung erstrebten wir jetzt vor allem bei den Cellulose-

¹⁾ B. 54, 834 [1921]; vergl. auch Z. El. Ch. 26, 247 [1920] und Helv. chim. acta 3, 866 [1920].

²⁾ Schon früher hatte H. Großmann (Ztschr. d. Ver. d. Dtsch. Zuck.-Ind. 56, 1024 [1906], C. 1907, I 25) Zuckerarten, höhere Alkohole und Oxy-säuren auf ihr polarimetrisches Verhalten in Kupfersulfat-haltiger Natronlauge untersucht und hatte auch da für Rohrzucker ein derartiges Maximum gefunden.