

nach welcher 10,8 Grm. Sulfinjodür sich hätten bilden sollen. Um eine vollständige Umsetzung unter Bildung von Aethylidenjodid zu erzielen, liess ich eine Lösung von Acethialdehyd (5 Gr.) in überschüssigem Jodmethyl (36 Gr.) 8 Wochen hindurch im Dunkeln stehen. Nach Verlauf dieser Zeit hatte die Flüssigkeit sich stark gebräunt und Krystalle und Oeltropfen waren in ihr suspendirt. Auf die oben beschriebene Weise erhielt ich 5,6 Gr. reines Trimethylsulfinjodür — also auch hier war der Process der aufgestellten Gleichung gemäss verlaufen, nach der 5,4 Gr. Sulfinjodür entstehen müssen.

Der α -Benzothialdehyd löst sich nur sehr schwer in Jodäthyl und geht nach kurzer Zeit in der β -Benzothialdehyd über, welcher in feinen Nadeln sich ausscheidet. Ich erhielt eine sehr geringe Menge eines in Wasser löslichen Jodids, aus welchem auf bekannte Weise ein in Octaëdern krystallisirendes Platinsalz dargestellt werden konnte. Mit der Untersuchung desselben bin ich noch beschäftigt.

473. H. Klinger: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Schwefel.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 29. October.)

Nachdem Cahours¹⁾ gezeigt hat, dass Schwefeläthyl und Brom sich zu der Verbindung $(C_2H_5)_2SBr_2$ vereinigen, war es von Interesse, zu erfahren, ob auch auf umgekehrte Weise ähnliche Substanzen erhalten werden können, durch Anlagerung von Alkoholjodüren also an Schwefel. Zu dem Zwecke habe ich Methyljodür (2 Mol.) mit aus Schwefelkohlenstoff krystallisirtem Schwefel (1 Mol.) 20 Stunden hindurch im geschlossenen Rohr auf 160—190° erbitzt. Eine beträchtliche Quantität der beiden Substanzen war unverändert geblieben; aus der entstandenen schwarzen, öligen Masse konnte durch Wasser Trimethylsulfinjodür ausgezogen werden, welches sich beim Verdunsten der Lösung in grossen, gebräunten Prismen ausschied und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Diese Verbindung, welche zuerst von Cahours und fast gleichzeitig von Dehn²⁾ dargestellt wurde, entsteht auch nach Schoeller³⁾ bei der Umsetzung zwischen Methyljodid und Benzylsulfid neben Benzyltrimethylsulfinjodür. Aus Alkohol krystallisirt sie in weissen Prismen, die sich zu grossen, fächerförmigen Aggregaten vereinigen; in kaltem Alkohol ist sie sehr wenig, in Aether fast nicht löslich⁴⁾. Den

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 185, 854.

²⁾ Ib. Suppl. IV, 106.

³⁾ Diese Berichte VII, 1274.

⁴⁾ Vergl. vorhergehende Abhandlung.

knappen Angaben über die entsprechende Base und deren Salze füge ich Folgendes bei. Die freie Base ist bei gewöhnlicher Temperatur ein schweres, isonitrilartig riechendes Oel, welches in Wasser in allen Verhältnissen sich löst. Die wässriger Lösung, welche ohne Zersetzung der Base längere Zeit gekocht werden kann, reagirt stark alkalisch und giebt mit den Salzlösungen der schweren Metalle gefärbte Niederschläge. An der Luft zieht die Base Kohlensäure an und bildet ein in stabförmig aneinander gesetzten Täfelchen krystallisirendes Carbonat. Das Chlorhydrat ähnelt in seinen Formen dem Jodid, doch ist es, ebenso wie das in Nadeln krystallisirende schwefelsaure Salz ungemein zerfliesslich. Das Benzoat bildet weisse, centrisch gruppirte Nadeln, die sich in Alkohol und Wasser sehr leicht, in Aether fast nicht lösen. Ein Quecksilberchloriddoppelsalz scheidet sich aus concentrirten Lösungen in derben, durchsichtigen Prismen ab; die kurzen, dicken Säulen des Goldchloriddoppelsalzes $(\text{CH}_3)_3\text{S Au Cl}_4$ lösen sich sehr leicht in Wasser. Das Platinsalz $[(\text{CH}_3)_3\text{S Cl}] \text{Pt Cl}_4$ krystallisirt nach Cahours und Schoeller in Prismen; ich habe dasselbe beim Erkalten der wässrigen Lösung in sehr schön ausgebildeten Combinationen von Würfel und Octaëder erhalten. Die Untersuchung der bei dieser Reaction auftretenden Nebenprodukte ist noch nicht abgeschlossen.

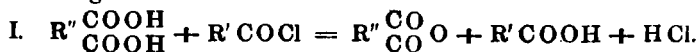
474. R. Anschütz: Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf zweiatomige, zweibasische Säuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 1. November.)

Im weiteren Verlauf meiner Untersuchungen ergab sich, dass siedendes Acetylchlorid auf eine Reihe von zweibasischen Säuren ohne alle Wirkung bleibt. So widerstanden z. B. Isobernsteinsäure, gewöhnliche Bibrombernsteinsäure, Fumarsäure, Terephtalsäure hartnäckig diesem Reagenz. Leicht dagegen gelang es durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Camphersäure das bei 216—217° schmelzende Camphersäureanhydrid zu erhalten, während wasserfreie, sublimirte Oxalsäure unter CO- und CO₂-Entwicklung vollständig zerstört wurde.

Aehnlich wie Acetylchlorid werden wohl überhaupt die Chloride einbasischer Säuren auf die Hydrate zweiatomiger, zweibasischer Säuren wirken und wenn man die früher ¹⁾ von mir für einen speciellen Fall aufgestellte Gleichung verallgemeinert, so verläuft der chemische Process folgendermaassen:



¹⁾ Diese Berichte X, 325.