

364. Robert Otto und Adalbert Rössing: Bildung von Triäthylsulfimbromid aus Aethylsulfid und Bromäthyl bei gewöhnlicher Temperatur.

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

Wenn man Jodmethyl und Dimethylsulfid in molekularen Mengen zusammenbringt, so vereinigen sich dieselben schon bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb weniger Stunden nach Cahours¹⁾ zu Trimethylsulfinjodid: $(\text{CH}_3)_3\text{SJ}$. Weit schwieriger bilden sich die Halogenverbindungen des Triäthylsulfins aus ihren Componenten. So soll z. B. zur Darstellung von Triäthylsulfinjodid nach v. Oefele²⁾ Jodäthyl und Diäthylsulfid, zweckmässig unter Zusatz von etwas Wasser, einige Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten und zur Darstellung von Triäthylsulfimbromid nach Cahours³⁾ das Gemisch der Componenten sogar im geschlossenen Rohre auf 140° erhitzt werden. Als Cahours Chloräthyl und Schwefeläthyl 60 Stunden lang im geschlossenen Rohre im Wasserbade auf einander hatte einwirken lassen, waren nur Spuren von Triäthylsulfinchlorid entstanden.

Wir haben nun zufällig beobachtet, dass Bromäthyl und Aethylsulfid schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch sehr allmählich, zu Triäthylsulfimbromid zusammentreten, wie nach v. Oefele⁴⁾ Schwefeläthyl und Jodäthyl unter den gleichen Bedingungen sehr langsam auf einander einwirken sollen.

In einem von einem Praktikanten des hiesigen Laboratoriums aus Bromäthyl und Kaliumsulfid dargestellten und angeblich reinen Präparate von Aethylsulfid, welches in einem völlig schliessenden Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt wurde, schieden sich nach kurzer Zeit Krystalle ab, deren Menge im Laufe der nächsten Monate so bedeutend zunahm, dass schliesslich die Wandungen des Gefässes mit einer dicken Kruste bekleidet erschienen. Diese Krystalle erwiesen sich bei ihrer Prüfung als bromhaltig und identisch mit dem von Cahours (a. a. O.) und auch von Dehn⁵⁾ beschriebenen Triäthylsulfimbromid.

0.4450 g der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben 0.422 g Bromsilber, entsprechend 40.3 pCt. Brom. Die Formel $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SBr}$ verlangt 40.2 pCt. Brom.

¹⁾ Ann. chim. phys. (5) X, 13; Bull. soc. chim. (2) IV, 40.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 132, 82.

³⁾ Compt. rend. 60, 620; Ann. Chem. Pharm. 135, 352.

⁴⁾ A. a. O.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. IV, 83.

Die Verbindung bildete, übereinstimmend mit den früheren Angaben, ansehnliche, farblose, durchsichtige, glänzende Krystalle des rhombischen Systems, die an der freien Luft schnell zerflossen, sich leicht in Wasser, weit weniger in Alkohol lösten, dagegen in Aether und auch in Benzol fast unlöslich waren. Bei etwa 155° verwandelten sie sich in ein undurchsichtiges, weisses Pulver, welches bei 188 — 189° schmolz und sich dann anscheinend völlig verflüchtigte.

Ohne Zweifel hatte das Präparat von Aethylsulfid noch reichliche Mengen Bromäthyl enthalten, welche mit dem Sulfide langsam zu der Sulfinverbindung zusammengetreten waren. Das Destillat der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit erwies sich frei von Brom. Es war demnach alles Bromäthyl durch das überschüssige Schwefeläthyl schon bei gewöhnlicher Temperatur in Triäthylsulfidbromid verwandelt worden.

385. A. Wohl: Verbindungen des Hexamethylenamins mit Alkyljodiden.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXXVII.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

Durch Ueberleiten von Ammoniak über das von ihm entdeckte Trioxymethylen erhielt Butlerow ¹⁾ eine weisse, krystallisirte, einsäurige Base von der Zusammensetzung $C_6H_{12}N_4$, die er als Hexamethylen-tetramin bezeichnete. Er stellte das salzsaure und das Platindoppelsalz derselben dar, erwähnt auch später ²⁾, dass in einer wässrigen Lösung durch Silbernitrat eine weisse Fällung hervorgerufen wird. Bald darauf zeigte Hofmann ³⁾, dass die von Butlerow beschriebene Verbindung mit grosser Leichtigkeit erhalten wird, wenn man eine wässrige Formaldehydlösung mit einem Ueberschuss von Ammoniak eindampft. — Damit war bis auf eine kurze Mittheilung Romeny's ⁴⁾, er habe unter den Producten der trocknen Destillation

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 322.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 144, 37.

³⁾ Diese Berichte II, 152.

⁴⁾ Diese Berichte XI, 836.