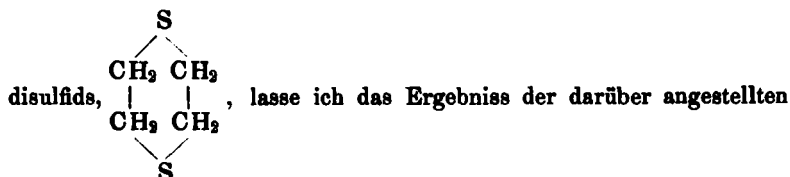


**565. W. Mansfeld: Ueber Verbindungen des Diäthylen-
disulfids.**

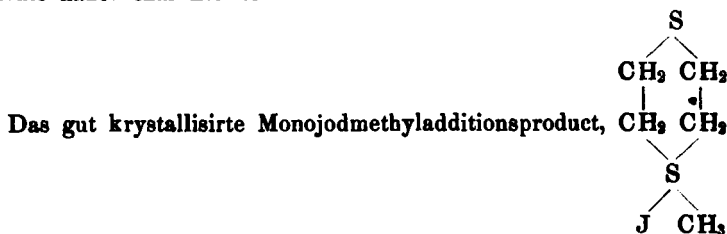
(Ringingangen am 14. October.)

Im Anschluss an die der Gesellschaft in Heft VI dieses Jahres
zugegangenen Mittheilung über einige Verbindungen des Diäthylen-



Untersuchungen folgen.

Es waren durch Einwirkung von Jodalkylen auf das Diäthylen-
disulfid, je nachdem ein oder beide Schwefelatome 4werthig geworden
waren, zwei Reihen von Additionsproducten erhalten, welche in ihren
Eigenschaften und Bildungsweisen schon beschrieben, durch ihre
Derivate näher charakterisirt wurden.



(Schmp. 175°), wurde durch Chlorsilber in das Chlorid verwandelt,
welches ebenfalls krystallisirt, in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem
Jodid gleicht (Schmp. 225°).

0.1131 g der lufttrockenen Substanz gaben mit Silbernitrat gefällt:
0.0956 g Chlorsilber entsprechend 0.0236 g Chlor = 20.86 pCt. Chlor.
Berechnet für $C_4H_8S_2 \cdot CH_3Cl$. . . = 20.82 » •

Durch Versetzen einer wässrigen Lösung des Chlorids mit Platin-,
Quecksilber- oder Goldchlorid werden gut charakterisirte Doppel-
verbindungen erhalten. So bildet das Golddoppelsalz einen gelben,
krystallinischen Niederschlag, welcher in heissem Wasser schwer lös-
lich ist.

0.0924 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen:
0.0386 g Gold entsprechend 41.77 pCt. Gold.
Berechnet für $C_4H_8S_2 \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$ 41.56 » »

Lässt man auf die ziemlich verdünnte Lösung des Jodids, $C_4H_8S_2 \cdot$
 JCH_3 , frisch gefälltes Silberoxyd einwirken, so erhält man die freie

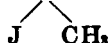
Base, $C_4H_8S_2 \cdot CH_3OH$, welche merkwürdiger Weise nur in verdünnter Lösung beständig ist. Die wässrige Lösung derselben zeigt stark alkalische Reaction, zieht Kohlensäure aus der Luft an und fällt Metallhydroxyde aus deren Lösungen. So werden Kupfer und Nickel aus ihrer Sulfatlösung grün, Blei aus seiner essigsäuren Lösung weissflockig gefällt; beim Erwärmen von Eisenchlorid mit der Base trat eine Rothfärbung ein. Die schwefel- und salpetersauren Salze werden entweder durch genaue Neutralisation der Base mit den sehr verdünnten Säuren, oder durch doppelte Umsetzung aus dem Silbersulfat oder Nitrat mit dem Jodmethyladditionsproduct erhalten. Die so gewonnenen Salze sind zwar krystallinisch, eignen sich aber ihrer hygroskopischen Eigenschaften wegen nicht zur Analyse. Als luftbeständig erwies sich dagegen das pikrinsaure Salz, welches in feinen, goldgelben Nadeln ausfällt, wenn eine concentrirte Lösung des Jodids, $C_4H_8S_2 \cdot JCH_3$, mit einer in der Kälte gesättigten Lösung von Ammoniumpikrat versetzt wird. Das Salz ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei $192-193^\circ C.$; auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es unter schwacher Verpuffung.

0.1850 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt 19.4 cem Stickstoff bei einem Druck von 747.5 mm und einer Temperatur von $23^\circ C.$, entsprechend 0.0214 g Stickstoff = 11.56 pCt. Stickstoff.

Berechnet für $C_{11}H_{13}S_2O_7N_3$. . . = 11.57 » »



Das Bijodmethyladditionsproduct, $C_2H_4 \left\langle \begin{array}{c} S \\ S \end{array} \right\rangle C_2H_4$, welches bei



$207-208^\circ$ schmilzt, bildet, in das Chlorid umgewandelt, ebenfalls die analogen Verbindungen wie das Monojodmethyladditionsproduct. So erzeugt Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz, welches, aus heissem Wasser umkrystallisirt, zur Analyse verwandt wurde. Wegen der grossen Schwierigkeit, diesen Körper in grösserer Menge zu gewinnen, musste die Analyse mit wenigen Centigrammen Substanz ausgeführt werden.

0.0360 g hinterliessen nach dem Glühen 0.0123 g Platin = 35.14 pCt.

0.0368 g » » » » 0.0129 g » = 35.09 »

Berechnet für $C_4H_8S_2(CH_3Cl)_2PtCl_4^1)$ = 35.17 »

Ebenso wird durch Quecksilberchlorid ein gut krystallinisches Doppelsalz erhalten. Die Darstellung des schwefel-, salpeter- und pikrinsauren Salzes gleicht den bei dem Monojodmethyladditionsproduct angegebenen Methoden. Die ersten beiden sind hygroskopisch, das pikrinsaure Salz schmilzt bei $182-183^\circ C.$

¹⁾ Pt = 197.

Bei der Darstellung des Bijodmethyladditionsproductes¹⁾ fiel es auf, dass stets eine geringe Ausbeute erzielt wurde, und dass beim Auslaugen des Reactionsproductes mit heissem Wasser eine grosse Menge eines unlöslichen Rückstandes hinterblieb, welches als theeriges Product geschmolzen zu Boden sank. Durch Behandeln mit Alkohol wurde dieses Product zum grössten Theil in Lösung gebracht, welches nach dem raschen Verdunsten des Lösungsmittels violettrothe Blättchen hinterliess. Eine Schwefel- und Jodbestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat:

0.0837 g Substanz gaben 0.1139 g Jodsilber, entsprechend 73.52 pCt. Jod, und 0.0756 g Baryumsulfat, entsprechend 12.40 pCt. Schwefel.

Die erhaltenen Zahlen stimmen für ein Perjodid von der Formel $C_4H_8S_2 \cdot JCH_3 + J_2$, dessen theoretischer Gehalt an Jod 73.83 pCt., an Schwefel 12.40 pCt. beträgt. Dieselbe Substanz hat vor einiger Zeit Hr. O. Masson (Journ. of the Chem. Society 1886, I, 233 ff.) erhalten.

Erhitzt man die Verbindung im einseitig geschlossenen Röhrchen, so tritt Zersetzung ein. Unter Abscheidung von Jod bildet sich an den kalten Stellen des Röhrchens ein Sublimat. Der Schmelzpunkt des Perjodids liegt bei 92—93° C., wobei dasselbe zu einer dunkelgefärbten Masse schmilzt. Bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung erhält man Krystalle mit scharf ausgebildeten Kanten, welche eine krystallographische Untersuchung ermöglichten, die Hr. Privatdocent Dr. Rinne gütig ausführte, wofür ich ihm zu besonderem Danke verpflichtet bin.

Krystallsystem: Monoklin.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0.89062 : 1 : 0.66743$; $\beta = 68^\circ 57' 7''$.

Beobachtete Formen: $\infty P(110)$; $o P(001)$; $P(\bar{1}1\bar{1})$; $\infty P\bar{\infty}(010)$.

Meist sind die Krystalle nur von $\infty P(110)$ und $o P(001)$ umgrenzt.

Die beiden anderen Formen sind selten und dann immer nur in geringer Grössenentwicklung vorhanden. Die Individuen sind lang oder kurzsäulenförmig in Richtung der ϵ -Axe gestreckt.

$\infty P(110) : \infty P(110)$ vorn = $100^\circ 32'$ Gemessen.

$\infty P(110) : o P(001)$ » = $106^\circ 2'$ »

$P(\bar{1}1\bar{1}) : o P(001)$ » = $127^\circ 58'$ »

$P(\bar{1}1\bar{1}) : \infty P(110)$ » = $126^\circ 12'$ »

Berechnet: $126^\circ 0'$

$\infty P(110) : \infty P\bar{\infty}(010) = 129^\circ 44'$. Berechnet: $129^\circ 40'$.

Optische Untersuchungen in Bezug auf die Lage der Auslöschungsrichtungen auf dem Klinopinakon und Lage der optischen Axen, sowie die Grösse ihres Winkels konnten wegen der Undurchsichtigkeit der Substanz nicht vorgenommen werden.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 701.

Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodmethylat.

Versuche, die freien Basen $C_4H_8S_2 \cdot CH_3OH$ und $C_4H_8S_2 \cdot (CH_3OH)_2$ aus ihren wässrigen Lösungen durch Abdampfen derselben in einer kolensäurefreien Atmosphäre zu isoliren, gaben ein höchst unerwartetes Resultat. Erhitzt man die wässrige Lösung der Base $C_4H_8S_2 \cdot CH_3OH$, so trübt sie sich sehr bald, und nimmt die Flüssigkeit einen charakteristischen Geruch an. In der abgekühlten Vorlage, welche mit dem Abdampfskölbchen verbunden war, condensirte sich mit den Wasserdämpfen ein Oel. Zur Darstellung grösserer Mengen dieses Oeles wurden 20 g $C_4H_8S_2 \cdot JCH_3$ mit feuchtem Silberoxyd bis zur völligen Entjodung versetzt, und in die klar abfiltrirte wässrige Base Wasserdampf eingeleitet. Mit den Wasserdämpfen gingen Oeltropfen über, welche bei guter Kühlung in grösserer Menge in die Vorlage gelangten. Das Destillat wurde nach beendigter Reaction wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, und die mit Chlorcalcium getrockneten Extracte verdunstet. Es blieb das unangenehm riechende Oel zurück, welches der fractionirten Destillation unterworfen, fast ganz bei $195-196^\circ$ siedete. Aus 20 g $C_4H_8S_2 \cdot JCH_3$ wurden ca. 5 g Oel erhalten.¹⁾

Die Elementaranalyse des neuen Körpers gab folgendes Resultat:

0.1521 g Substanz mit Bleichromat verbrannt gaben:

0.1016 g Wasser entsprechend 7.42 pCt. Wasserstoff,

0.2485 g Kohlensäure entsprechend 44.51 pCt. Kohlenstoff.

Schwefelbestimmung nach Carius:

I. 0.0593 g Substanz gaben 0.2080 g $BaSO_4 = 0.0285$ g Schwefel
= 48.06 pCt. Schwefel.

II. 0.0536 g Substanz gaben 0.1866 g $BaSO_4 = 0.0256$ g Schwefel
= 47.76 pCt. Schwefel.

Die erhaltenen Zahlen führen zu der Formel $C_5H_{10}S_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	44.78	44.77 pCt.
H	7.46	7.46 »
S	47.76	47.76 »
	100.00	99.99 pCt.

Ein Versuch, die Dampfdichte (im Thymolbad) zu bestimmen, verlief resultatlos, da die Substanz sich zersetzte.

¹⁾ Im unreinen Zustande scheint dies Oel schon einmal Herr O. Masson (Journal [of the Chem. Society 1886, I., 233) erhalten zu haben. Er beschreibt es aber als für sich nicht destillirbar und giebt ihm eine äusserst complicirte Formel: $C_{12}H_{24}S_5$.

Das bei 195—196° C. (uncorr.) siedende Oel ist von neutraler Reaction, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die spezifische Gewichtsbestimmung ergab bei einer Temperatur von 22° C.

Gewicht des Oels im Pyknometer = 0.3468 g,
 » » Wassers » » = 0.3343 g,

spec. Gewicht des Oels bei 22° C., bezogen auf Wasser von der gleichen Temperatur = 1.037.

Fügt man zu einer ätherischen Lösung des Oels Brom, so wird dasselbe absorbiert. Es bildet sich ein Additionsproduct, welches einen stechenden, weniger unangenehmen Geruch als der Körper $C_5H_{10}S_2$ besitzt, das beim Erhitzen vollkommene Zersetzung erleidet. Rauchende Salpetersäure wirkt sehr energisch auf das Sulfid unter Sulfonbildung. Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid wirkt schon in der Kälte ein unter Salzsäureentwicklung.

Nach Zersetzung der Aluminiumdoppelverbindungen mit Wasser erhält man durch Ausschütteln mit Aether, und Verdunstenlassen des letzteren ein öliges Product, welches den charakteristischen Ketongeruch besitzt. Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung zu dem im selben Lösungsmittel befindlichen $C_5H_{10}S_2$ gesetzt, erzeugt eine weisse krystallinische Fällung. Mit Jodalkylen werden ebenfalls, wie beim Diäthylendisulfid, Additionsproducte gebildet.

0.5 g des Oels wurde mit ca. 1 g Methyljodid in ein Glasrohr geschmolzen und dasselbe zwei Stunden im Wasserdampfbad erhitzt. Nachdem das Reactionsproduct mit Aether von dem nicht gebundenen Jodmethyl befreit und mit warmem Wasser ausgelaugt war, schied sich beim Verdunsten der hellgelb gefärbten Flüssigkeit im Vacuum ein Körper in gut ausgebildeten Krystallen aus, welcher der Analyse unterworfen, sich als Bijodmethyladditionsproduct des Oels $C_5H_{10}S_2$ zu erkennen gab:

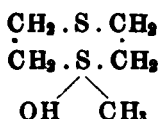
0.1018 g gaben mit Silbernitrat gefällt 0.1148 Jodsilber
 entsprechend 0.0620 g Jod = 60.90 pCt. Jod,
 Berechnet für $C_5H_{10}S_2 \cdot (JCH_3)_2 = 60.76 \text{ « «}$

Diese Verbindung ist lichtempfindlich. Die rothbraune Farbe der Krystalle verwandelt sich bei längerem Aufbewahren in schmutzigrün. Im Kapillarröhrchen erhitzt, zersetzt sich der Körper bei 155° ohne zu schmelzen.

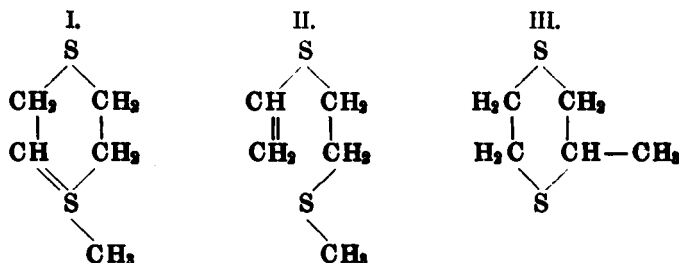
Durch die Analyse des aus der wässrigen Sulfinbase durch den Einfluss der Wärme erhaltenen Oels ergibt sich, dass der neue Körper durch einfache Wasserabspaltung gebildet wird und bleibt nunmehr noch übrig, die Frage nach der Constitution desselben zu beantworten.

Drei Formeln kommen nach der Bildung in Betracht:

Durch Verlust von Wasser kann ein Körper der Formel



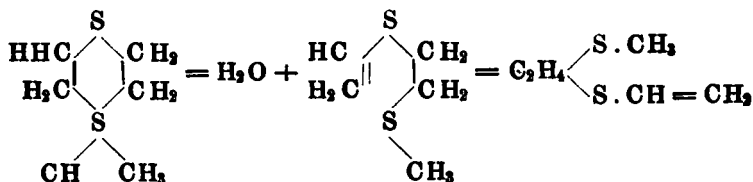
liefern:



Formel I liesse den Körper — ein flüchtiges Oel, das doch den 4werthigen Schwefel der Sulfine enthielte — ohne Analogie dastehn. Uebrigens wurde zu ihrer Prüfung ein Versuch angestellt:

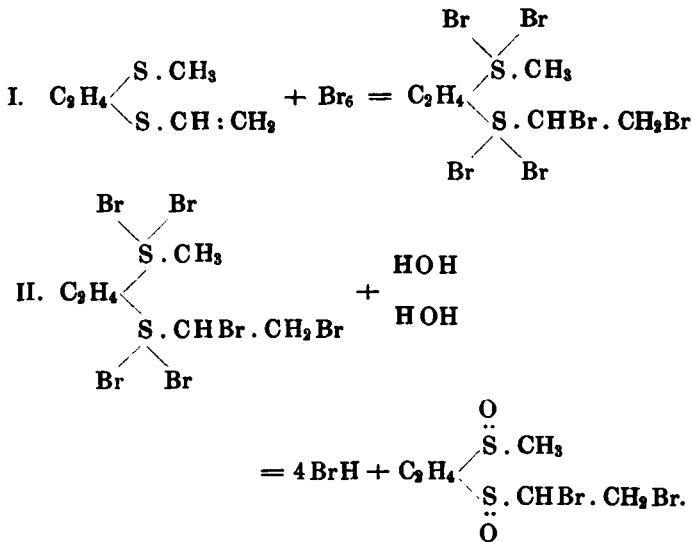
Wäre Formel I richtig, so müste durch Anlagerung von Jodwasserstoff an das Oel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2$ das Jodmethyladditionsproduct des Diäthylendisulfids gebildet werden. Bei dem angestellten Versuche wurde zwar unter beträchtlicher Wärmeentwicklung das Oel in einen wasserlöslichen Körper verwandelt, ohne dass es indessen gelungen wäre, den so leicht krystallisirenden Körper $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2 \cdot \text{JCH}_3$ aus der wässrigen Lösung zu isoliren. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbade trat Zersetzung ein, während bei langsamer Verdunstung im Vacuum die Rückbildung des Oels $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2$ stattfand, welches sich durch den Siedepunkt, sowie durch den ihm charakteristischen Geruch zu erkennen gab. Formel I ist somit ausgeschlossen.

Nach Formel II wäre der Körper $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2$ als ein Aether des Dithioglycols aufzufassen, in welchem die beiden Hydroxylwasserstoffatome durch Methyl und Vinyl vertreten wären.



Diese Auffassung entspräche der Erklärungsweise, welche Ladenburg¹⁾ für die von A. W. Hofmann beobachtete Entstehung von Dimethylpiperidin gegeben hat.

Um diese Annahme zu prüfen, liess ich Brom auf das in trockenem Schwefelkohlenstoff gelöste Oel einwirken und zwar zunächst soviel, wie die Sättigung der beiden Schwefelatome erforderte (auf 1 Molekül $C_5H_{10}S_2$ 4 Atome Brom). Wurde durch weiteren Zusatz von Brom die Flüssigkeit noch nicht gefärbt, so musste man annehmen, dass dieses nachgefügte Brom der Vinylgruppe addirt war. Da die Bromadditionsproducte des Diäthylendisulfids wenig beständig²⁾ sind, unter Einfluss von Feuchtigkeit unter Bromwasserstoffentwicklung sofort in Sulfoxyde verwandelt werden, so musste das mit Brom gesättigte Oel $C_5H_{10}S_2$ mit Wasser in Berührung gebracht, das am Schwefel befindliche Brom durch Sauerstoff ersetzen, während das Brom, welches der Vinylgruppe addirt war, in der Verbindung bleiben musste. Man hatte, falls der Körper $C_5H_{10}S_2$ ein Derivat des Dithioglycols darstellte, ein bromhaltiges Sulfoxyd zu erwarten. Die beifolgenden Gleichungen mögen zur Veranschaulichung der beabsichtigten Reaction dienen:



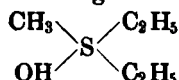
Der Versuch verlief zunächst wie erwartet. Unter Kühlung wurde die berechnete Menge Brom (4 Atome auf 1 Molekül $C_5H_{10}S_2$) langsam zu dem Oel gegeben. Bei weiterem Zusatz indessen färbte

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2059, vergl. auch Howard und Roser, Berichte XIX, 1602.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 126, 288.

sich die Flüssigkeit, und die Wirkung des Broms war dann nicht mehr eine addirende, sondern eine substituierende, welche sich durch bald eintretende Bromwasserstoffentwicklung zu erkennen gab. Das Reactionsproduct wurde noch nicht näher untersucht, seine Entstehung scheint indessen eher für die Formel III zu sprechen.¹⁾

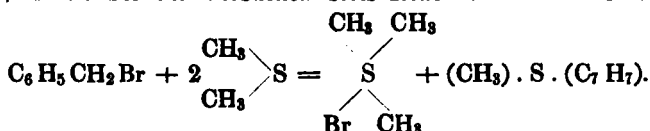
Analoge Versuche mit einfachen Sulfinen blieben erfolglos. Durch Destillation einer wässrigen Lösung von Diäthylmethylsulfinhydroxyd



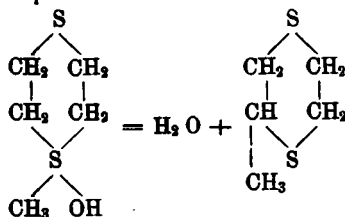
wurde zwar auch ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel erhalten, welches indessen wesentlich aus Methylsulfid und Aethylsulfid zu bestehen schien. Demnach scheint nur bei Verbindungen mit ringförmiger Structur eine Umwandlung in dem obigen Sinne stattzufinden.

Um die Zersetzung der Sulfinbasen durch Wärme an einem weiteren Beispiele zu studiren, wurde versucht, die Benzyladditionsproducte des Diäthylendisulfids darzustellen, um durch nachherige Zersetzung mit Silberoxyd oder Alkali zu dem benzylirten Diäthylendisulfid zu gelangen.

Da es bisher noch nicht gelungen ist, Benzylhalogene an Schwefel zu lagern, so war die Gewinnung der Additionsproducte ohnehin von Interesse. Cahours,²⁾ welcher an Dimethylsulfid Benzylbromid anlagern wollte, erhielt bei den Versuchen stets Reaction nach der Gleichung:



¹⁾ Sollte die Constitutionsformel II. sich wirklich als die richtige erweisen, so stünden wir vor der merkwürdigen Thatsache, dass Aethylen in Propylen verwandelt würde durch eine Synthese, welche der von A. W. Hofmann und Martius entdeckten Umwandlung von Anilin in seine Homologen entspricht, sich aber von dieser dadurch unterscheidet, dass sie schon in wässriger Lösung bei Wasserbadtemperatur eintritt:



Da Herr Mansfeld diese Untersuchungen nicht weiter fortsetzen kann, so beabsichtige ich dieselbe in meinem Laboratorium eingehend weiter verfolgen zu lassen.

Victor Meyer.

²⁾ Diese Berichte VIII, 825.

Benzylchlorid addirt sich nicht leicht zum Diäthylendisulfid, wohl aber das energischer wirkende Bromid und Jodid. In beiden Fällen werden gut krystallisirte Verbindungen erhalten. Zur Gewinnung des Benzylbromidadditionsproductes wurde auf folgende Weise verfahren:

In eine kleine Retorte bringt man Diäthylendisulfid und Benzylbromid im Verhältniss ihrer Molekulargewichte und erhitzt im Oelbade. Bei 150° setzt sich der gebildete Körper an den oberen kälteren Stellen des Gefässes krystallinisch ab. Wenn man Acht giebt, dass die erwähnte Bildungstemperatur nicht überschritten wird, verläuft die Reaction recht glatt. Man sprengt den Hals der Retorte, welcher die Substanz enthält, ab, um ein im Gefäss gebliebenes verkohltes Residuum zu entfernen, wäscht die Krystalle mit Aether und krystallisirt sie aus heissem Wasser um. In Alkohol wie in Wasser ist der Körper schwer löslich. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt er bei langsamer Verdunstung in prächtigen Individuen, welche krystallographisch und optisch untersucht werden konnten.¹⁾

Krystallsystem: Rhombisch. Axenverhältniss $\overset{\vee}{a}:\overset{\vee}{b}:\overset{\vee}{c} = 0.70804:1:?$ Beobachtete Formen: $\infty P(110)$; $\infty P\overset{\vee}{\infty}(010)$; $oP(001)$. Die Krystalle sind langsäulenförmig in Richtung der Axe c ausgebildet. $\infty P(110)$ und $\infty P\overset{\vee}{\infty}(010)$ sind meist in ungefähr gleicher Grösse entwickelt, so dass die Individuen wie hexagonale Säulen erscheinen. Zuweilen tritt $\infty P\overset{\vee}{\infty}(010)$ zurück. Die Flächen reflectiren gute Spaltbilder. Fundamentalwinkel war $\infty P(110):\infty P\overset{\vee}{\infty}(010) = 125^{\circ} 18'$. Daraus berechnet sich $\infty P(110):\infty P(110)$ (brachhyd. Hptach.) = $109^{\circ} 24'$. Gemessen wurde $109^{\circ} 13' - 109^{\circ} 26'$. $\infty P(110):oP$ wurde zu $89^{\circ} 59' 59'' - 90^{\circ} 3'$, $\infty P\overset{\vee}{\infty}(010):oP(001)$ zu $90^{\circ} 8'$ gefunden.

Die Krystalle sind recht spröde, zu Spaltversuchen wenig geeignet. Mehrere Spaltblättchen erwiesen sich als solche nach $\infty P\overset{\vee}{\infty}(010)$. Auch nach $oP(001)$ sind die Krystalle spaltbar.

Optische Verhältnisse: Der makrodiagonale Hauptschnitt ist optische Axenebene, Axe b die erste, also Axe c die zweite Mittellinie. Der Axenwinkel in Oel um die erste Mittellinie wurde gemessen zu $89^{\circ} 26'$ für Li-Licht, $89^{\circ} 2'$ für Na-Licht, $88^{\circ} 37'$ für Tl-Licht, Dispersion $\nu > v$. Um die zweite Mittellinie traten die optischen Axen eben noch in Oel aus. Ihr Winkel wurde gemessen zu $133^{\circ} 40'$ für Na-Licht. An der Farbenvertheilung wurde die Axendispersion $\rho < v$ erkannt. Der wahre innere Axenwinkel berechnet sich zu $74^{\circ} 39' 32''$. Der mittlere Brechungsexponent β der Krystalle zu 1.7022 für Na-Licht. Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv um die erste, negativ um die zweite Mittellinie.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei $146^{\circ} C$. Auf höhere Temperaturen erhitzt, findet vollkommene Zersetzung statt. Unter

¹⁾ Herr Dr. Rinne hat auch diesen Körper zu untersuchen die Güte gehabt.

Verkohlung entweichen Ströme von Brom und Schwefelwasserstoff. Die Analyse der Verbindung gab folgende Werthe:

0.0763 g Substanz gaben mit Silbernitrat gefällt 0.0497 g Bromsilber:
entsprechend 0.0012 g Brom . . . = 27.71 pCt. Brom.
Berechnet für $C_4H_8S_2C_7H_7$ Brom = 27.49 * *

Leichter noch als Benzylbromid wirkt das Benzyljodid¹⁾ auf Diäthylendisulfid ein. Die Addition vollzieht sich schon beim Erhitzen der genannten Körper im Wasserbade. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt das Benzyljodidadditionsproduct in schwach gelblich gefärbten Nadeln, welche in Aether unlöslich, schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich sind. Auf 145° erhitzt, zersetzt sich die Substanz. Analyse:

0.1271 g Substanz mit Silbernitrat gefällt lieferten:
0.0880 g Jodsilber entsprechend 0.0047 g Jod = 37.41 pCt. Jod.
Berechnet für $C_4H_8S_2 \cdot C_7H_7$ = 37.57 * *

Das Benzylchloridadditionsproduct kann indirect aus dem Bromid oder Jodid durch Behandeln derselben mit feuchtem Chlorsilber gewonnen werden. Auch dieser Körper krystallisirt gut in farblosen seideglänzenden Nadeln. Löslichkeitsverhältnisse wie beim Bromid und Jodid. Schmelzpunkt 143°. Analyse:

0.0491 g gaben mit Silbernitrat gefällt 0.0292 g Chlorsilber 0.0072 g Chlor = 14.70 pCt.
Berechnet für $C_4H_8S_2C_7H_7Cl$ = 14.40 *

Dieses Chlorid ist ebenfalls befähigt, Doppelsalze zu bilden, auch kann man das Sulfat und Nitrat der Benzylbase erhalten. Diese Salze zeigen dieselben Eigenschaften, wie sie schon bei denen der Methylbasen angeführt worden. Gut charakterisirt und luftbeständig war auch hier das pikrinsaure Salz, welches durch Zusatz von Ammoniumpikrat zu der concentrirten Lösung des Jodids $C_4H_8S_2 \cdot C_7H_7J$ gebildet wird. Dasselbe krystallisirt in goldgelben Nadeln. Schmelzpunkt 111—112°. Analyse:

0.1628 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 14.4 ccm Stickstoff bei einem Druck von 748.5 mm und einer Temperatur von 21° C = 9.88 pCt. Stickstoff.
Berechnet für $C_{17}H_{17}S_2O_7N_3$ = 9.56 * *

Um das die Benzylgruppe enthaltende Diäthylendisulfid zu gewinnen, wurde eine concentrirte wässrige Lösung des Bromids $C_4H_8S_2 \cdot C_7H_7Br$ mit der berechneten Menge Aetzkali versetzt und erwärmt. Die Reaction ging heftig von statten, und wurde sofort ein schweres Oel gebildet, welches mit Wasserdämpfen schwer flüchtig war. Mit

¹⁾ Das Benzyljodid wurde nach der Methode von V. Meyer dargestellt. Diese Berichte X, 311 und Ann. Chem. Pharm. 224, 127.

Aether aufgenommen, blieb beim Verdunsten des Letzteren ein neutral reagirendes, unangenehm riechendes Oel zurück, welches sich in seinen Eigenschaften wie der analoge Methylkörper $C_3H_{10}S_2$ verhält. Eine Siedpunktsbestimmung konnte nicht vorgenommen werden, da nahe der Verdampfungstemperatur circa 250° vollkommene Zersetzung des Körpers eintrat.

Eine in dem über Schwefelsäure getrocknetem Oel vorgenommene Schwefelbestimmung gab folgendes Resultat:

0.0802 g Substanz gaben 0.1752 g $BaSO_4$ $SO_4 = 0.0241$ g Schwefel
 $= 30.14$ pCt. Schwefel.

Berechnet für $C_{11}H_{14}S_2$ $= 30.47$ » »

Zur Analyse der hier beschriebenen schwefelhaltigen Oele (nach Carius) sei noch bemerkt, dass man die Röhren einige Tage hindurch auf hoher Temperatur halten muss, da anderenfalls durch Entstehung höchst beständiger Fettsulfosäuren das Resultat nicht unbedeutend beeinflusst wird. —

Da es nicht leicht ist, grössere Mengen von den Bialkylhalogenadditionsproducten zu erhalten, so wurde bisher nur das Verhalten der einfachen Sulfinbasen der Diäthylendisulfids unter Einfluss der Wärme studirt. Ob aus den Doppelsulfinen zweifach substituirte Körper sich bilden, muss die weitere Untersuchung über diesen Gegenstand ergeben.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

566. Fr. Büdorff: Ueber Verbindungen des Arsentrioxydes mit Chlor-Brom- und Jodkalium und -Ammonium.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. October vom Verfasser.)

Im Jahre 1830 erhielt J. P. Emmet¹⁾ weisse Niederschläge durch Vermischen einer Lösung von Jodkalium mit der Lösung von Kaliumarsenit oder arseniger Säure, sowie durch Zusatz von Jodlösung zu einer Lösung von Kaliumarsenit. Verfasser fand in dem getrockneten Niederschlage 63.3 pCt. As_2O_3 und 36.7 pCt. KJ , welcher Zusammensetzung annähernd die Formel $3 As_2O_3 + 2 KJ$ entspricht.

Später hat Ed. Harms²⁾ diese Verbindung untersucht und gefunden, dass dieselbe Wasser enthalte, welches bei 150° nicht ent-

¹⁾ Amer. Journal. Silliman I. Ser. vol. 18 p. 58.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 91, 171.