

# Über *i*-Amylsulfoniumverbindungen

Von

Rudolf Wegscheider, w. M. Akad., und Helene Schreiner

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1919)

Tri-*i*-Amylsulfoniumverbindungen sind nicht bekannt; nur einzelne gemischte Sulfoniumverbindungen, welche Amylgruppen neben anderen Alkylen enthalten, sind von Strömholm in Form von Doppelsalzen dargestellt worden (Quecksilberchloriddoppelsalze von Methyläthylamylsulfinchlorid<sup>1</sup> und Methyldiamylsulfinchlorid,<sup>2</sup> ferner Methyldiamylsulfinchloroplatinat.<sup>3</sup> Es schien daher von Interesse zu versuchen, ob andere Amylsulfverbindungen, insbesondere Triamylsulfoniumverbindungen darstellbar sind.

Die nachfolgenden Versuche zeigen, daß die Schwierigkeit, Amylsulfoniumverbindungen zu erhalten, nicht (oder mindestens nicht in erster Linie) auf sterischen Gründen beruht. Mit sterischen Erwägungen könnte man allerdings erklären, daß die Geschwindigkeit der Vereinigung von *i*-Amylsulfid mit Jodiden in der Reihenfolge Methyl-, Äthyl-, *i*-Amyljodid abnimmt. Aus den gleichen Erwägungen sollte man aber auch erwarten, daß sich *i*-Amylsulfid mit Jodäthyl schwerer vereinigt als Äthylsulfid mit *i*-Amyljodid, da die

---

<sup>1</sup> J. pr. Ch. (2), 66, 459 (1902).

<sup>2</sup> Ebendort p. 464.

<sup>3</sup> Ber. D. ch. G. 33, 834 (1900).

Sulfoniumverbindung im ersteren Fall eine Äthyl- und zwei Amylgruppen, im zweiten dagegen eine Amyl- und zwei Äthylgruppen enthält. Das trifft aber nicht zu. Vielmehr vereinigt sich *i*-Amylsulfid mit Jodäthyl bei weitem rascher als Äthylsulfid mit *i*-Amyljodid. Dies zeigt, daß die Anlagerungsgeschwindigkeit vor allem von der Natur des Jodids abhängt. Andere Tatsachen, welche diesen Schluß stützen, sind schon bekannt. So hat Carrara<sup>1</sup> gezeigt, daß sich dasselbe Sulfoniumjodid  $X(CH_3)(C_2H_5)_2SJ$  aus  $X(C_2H_5)_2S$  und  $CH_3J$  ungleich rascher bildet als aus  $X(CH_3)S$  und  $C_2H_5J$ . Auch sonst ist schon bemerkt worden,<sup>2</sup> daß nur gewisse Halogenverbindungen sich leicht an Sulfide anlagern (außer Jodmethyl auch Bromessigsäure). Die Bildungsgeschwindigkeit der Sulfoniumverbindungen aus den Bestandteilen scheint also in erster Linie von der Beweglichkeit des Halogens in der angewendeten Halogenverbindung abzuhängen. Dies ist auf Grund der Strukturformel der Sulfoniumverbindungen leicht

begreiflich; denn bei der Reaktion  $SAB + CJ = S$  muß

$$\begin{array}{ccc} & C & A \\ & \diagdown & / \\ & S & \\ & / & \diagdown \\ J & & B \end{array}$$

die Bindung zwischen J und C gelöst werden. Die geringe Reaktionsfähigkeit der Halogenamylverbindungen zeigte sich auch darin, daß die Umwandlung des Amylchlorids in das Jodid nicht in derselben Weise ausführbar ist wie beim Benzylchlorid.

Da sich Tri-*i*-amylsulfoniumjodid bei Zimmertemperatur nicht in praktisch brauchbarer Zeit durch direkte Anlagerung der Bestandteile gewinnen läßt, wurde versucht, ob sich nicht seine Doppelsalze darstellen lassen. Es ist ja schon bekannt, daß Doppelsalze der Sulfoniumverbindungen oft leichter entstehen als die Sulfoniumverbindungen selbst.<sup>3</sup> In der Tat ist es so gelungen, wenigstens Doppelsalze mit  $ZnJ_2$ ,  $CdJ_2$  und  $HgJ_2$  rein darzustellen.

<sup>1</sup> Z. physik. Ch. 17, 560 (1895).

<sup>2</sup> Vgl. Strömholm, Ber. D. ch. G. 33, 827 (1900).

<sup>3</sup> Vgl. Hilditch und Smiles, Chem. Zentr. 1907, II., 1322; A. Hofmann und Ott, Ber. 40, 4932 (1907).

Die Zink- und Kadmiumverbindung haben die normale Zusammensetzung  $A_2MJ_4$ , wo A das Triamylsulfonium, M das zweiwertige Metall bedeutet. Dagegen hat das Quecksilberdoppelsalz die abweichende Zusammensetzung  $A_3Hg_2J_7 = 3AJ \cdot 2HgJ_2$ . Quecksilberverbindungen von diesem Typus scheinen sonst bei Sulfoniumverbindungen nicht bekannt zu sein. Wohl aber sind einzelne derartige Doppelsalze von anderen Basen bekannt, so die Pyridinverbindung  $3C_5H_6NCl \cdot 2HgJ_2$ ,<sup>1</sup> die Rubidiumverbindung  $3RbCl \cdot 2HgCl_2 \cdot H_2O$ <sup>2</sup> und die *p*-Toluidinverbindung  $3C_7H_{10}NCl \cdot 2HgCl_2$ .<sup>3</sup> Als einigermaßen ähnlich können auch die Verbindungen betrachtet werden, welche der Formel  $3B \cdot 2HgX_2$  entsprechen, wo B ein Ammoniakabkömmling, X ein Halogen oder halogenähnlicher Rest ist. Hierher gehören die Verbindungen von Quecksilberchlorid mit  $\beta$ -Naphthylamin und Pyridin,<sup>4</sup> mit Piperidin<sup>5</sup> und eine Verbindung des Quecksilbercyanids mit Pyridin.<sup>6</sup> Dasselbe Molekelverhältnis findet sich auch in einer Verbindung des Ammoniumfulminurats  $3(NH_4)C_3H_2N_3O_3 \cdot 2Hg(CNS)_2$ <sup>7</sup> und in einer Verbindung von Quecksilberchlorid mit Acetamid, welche André einmal erhalten zu haben glaubt.<sup>8</sup>

Bezüglich der Darstellung der Ausgangsstoffe, der Verbindungen zwischen Äthylsulfid und Quecksilberchlorid und sonstiger Einzelheiten sei auf die nachfolgende Beschreibung der Versuche verwiesen.

### Versuche.<sup>9</sup>

Das käufliche Amylsulfid erwies sich als nicht einheitlich. Die Hälfte ging unterhalb 205° (davon der größere Teil bei 200 bis 205°) über, der

<sup>1</sup> Grossmann und Hünseler, Z. anorg. Ch. 46 (1905), 367.

<sup>2</sup> Foote und Levy, Chem. Zentr. 1906, I, 1402.

<sup>3</sup> Volansky, siehe Gmelin-Friedheim, Handb. d. anorg. Ch., V<sup>2</sup>, 918.

<sup>4</sup> Lachowicz, Mon. f. Ch. 10 (1890), 891.

<sup>5</sup> Cerdelli, Chem. Zentr. 1897, I, 420.

<sup>6</sup> Staronka, Anzeiger der Krakauer Akademie, A. 1910, 380.

<sup>7</sup> Ehrenberg, J. pr. Ch. (2), 30 (1884), 65.

<sup>8</sup> Gmelin-Friedheim, Handb. d. anorg. Ch. V<sup>2</sup>, 931.

<sup>9</sup> Von Helene Schreiner.

Rest bei 205 bis 214°. Daher wurde das *i*-Amylsulfid aus *i*-Amyljodid oder aus *i*-Amylalkohol über die Amylschwefelsäure dargestellt.

Das käufliche Amyljodid wurde fraktioniert und der bei 148° übergehende Anteil verwendet. Die durch den Krieg geschaffenen Verhältnisse nötigten später dazu, auch das *i*-Amyljodid selbst darzustellen. Dies geschah nach Cahours<sup>1</sup> unter Anwendung von 8 Teilen Jod und 1 Teil Phosphor auf 14 Teile Amylalkohol. Ein Versuch, *i*-Amyljodid aus *i*-Amylchlorid<sup>2</sup> in Anlehnung an die von Späth<sup>3</sup> zur Gewinnung des Benzyljodids gegebene Vorschrift zu erhalten, schlug fehl, da keine Umsetzung eintrat.

### *i*-Amylschwefelsäure.

Die Darstellung wurde im wesentlichen nach Cahours<sup>4</sup> durchgeführt. Beim Mischen des *i*-Amylalkohols mit dem gleichen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure stieg die Temperatur auf 80 bis 90°. Nach dem Mischen wurde über Nacht stehen gelassen. Längeres Stehen ist nicht erforderlich. Dann wurde mit einer Aufschlammung von Bariumkarbonat in Wasser neutralisiert, filtriert und gewaschen. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, das Wasser nicht bei gewöhnlichem Druck zu verdampfen, da hierbei beträchtliche Verseifung eintritt, sondern im Vakuum. So wurden ungefähr 50% der aus dem Amylalkohol berechneten theoretischen Ausbeute an Bariumsalz erhalten.

Nach der Vorschrift von Cahours werden auf ein Mol Amylalkohol nur 0·90 Mole Schwefelsäure verwendet. Es wurden daher auch Versuche mit größerem Schwefelsäurezusatz gemacht. Hiedurch wird, wie zu erwarten, die auf Amylalkohol gerechnete Ausbeute etwas verbessert. Bei Anwendung des doppelten Gewichtes Schwefelsäure stieg sie auf 60% oder etwas darüber. Bei diesem Mengenverhältnis ist die Schwefelsäure allmählich zuzusetzen, da sonst stärkerer Geruch nach Schwefeldioxyd auftritt.

### *i*-Amylsulfid.

Balard<sup>5</sup> ging vom Chloramyl aus. Ich habe statt dessen Amyljodid verwendet. 8·5 g KHO wurden in 225 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst. 90 cm<sup>3</sup> dieser Lösung wurden mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann mit dem Rest vereinigt. Dieses Mengenverhältnis wurde gewählt, um die Bildung von Amylmerkaptan zu vermeiden. Zu der so erhaltenen Kaliumsulfidlösung wurden 10 g Amyljodid hinzugefügt und über Nacht stehen gelassen. Es

<sup>1</sup> Siehe Fehling's Handwörterbuch, I, 438.

<sup>2</sup> Dargestellt nach Malbot, Ber. D. ch. G. 22, Rf. 658 (1889).

<sup>3</sup> Mon. f. Ch. 34, 1995 (1913).

<sup>4</sup> Ann. Ch. Pharm. 30, 291 (1839); vgl. auch Kekule, ebendort 75, 275 (1850).

<sup>5</sup> Ann. Ch. Pharm. 52, 312 (1844); vgl. auch Beckmann, J. pr. Ch. (2), 17, 440 (1878).

schied sich bald Jodkalium aus. Am nächsten Tag wurde 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Da bei Vorversuchen die Beobachtung gemacht worden war, daß sich Amylsulfid mit Alkohol in beträchtlicher Menge verflüchtigt, wurde das Reaktionsprodukt in Wasser eingetragen und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. So wurden 4·12 g Amylsulfid (94 0/10 der theoretischen Menge) gewonnen. Eine nahezu ebenso große Ausbeute wurde auch erhalten, wenn das Gemisch nicht erhitzt, dafür aber 14 Tage stehen gelassen wurde.

Als das Amyljodid nicht mehr käuflich war, wurde es durch Amylschwefelsäure ersetzt. Nach mehreren Vorversuchen, bei denen das Kalium- oder Bariumsalz mit wässriger Kaliumsulfidlösung oder das Bariumsalz mit alkoholischer Kaliumsulfidlösung oder mit einer wässrigen Lösung von Kaliumsulfid und Kaliumcarbonat behandelt worden war, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen.

Das bei der Darstellung von Amylschwefelsäure aus 240 g Amylalkohol und 535 g konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Reaktionsgemisch wurde nicht mit Barium-, sondern mit einer Aufschlammung von Calciumcarbonat neutralisiert und zugleich auf das 6- bis 10-fache verdünnt. Dann wurde filtriert, das Filtrat mit Kaliumcarbonat bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt, wieder filtriert und am Wasserbad zur Trockne verdampft. Zu dem Rückstand wurde eine Kaliumsulfidlösung gegeben, die durch Auflösen von 150 g Ätzkali in 200 g Wasser, Sättigen der Hälfte mit Schwefelwasserstoff und Hinzufügen der zweiten Hälfte bereitet worden war. Dann wurde unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lang destilliert, als noch Öl überging. Ausbeute 55 g vom richtigen Siedepunkt.

### *i*-Amyljodid und Äthylsulfid.

Die beiden Stoffe vereinigen sich nur sehr langsam. In einer mit 1·06 g *i*-Amyljodid und 0·54 g Äthylsulfid (berechnet 0·48 g) beschickten zugeschmolzenen Röhre war erst nach einer Woche eine Einwirkung bemerkbar, welche sich in der Abscheidung einzelner Öltröpfchen am Boden äußerte. Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde 2 Stunden auf 92° erhitzt, aber ohne deutlichen Erfolg. Die Ölmenge nahm auch dann nur sehr langsam zu und war selbst nach 5 Monaten noch gering.

Vorversuche zur Herstellung von *i*-Amyldiäthylsulfindoppelsalzen verliefen ebenfalls wenig erfolgversprechend und wurden daher abgebrochen. Das eben erwähnte Gemisch von Äthylsulfid und Amyljodid gab mit einer heiß gesättigten alkoholischen Lösung von Quecksilberjodid auch nach dem Erkalten keine Krystallisation. Gemische aus ungefähr gleichen Raumteilen *i*-Amyljodid und Äthylsulfid gaben mit heiß gesättigten Lösungen von  $\text{SnJ}_2$ ,  $\text{SnJ}_4$ ,  $\text{CdJ}_2$ ,  $\text{BiJ}_3$  Krystallisationen, die nur aus den anorganischen Salzen zu bestehen schienen. Die Filtrate gaben beim Einengen oder Verdunsten ölige Abscheidungen. Alkoholische Quecksilberchloridlösung gab zwar eine Krystallisation, aber diese enthielt kein Amyljodid, sondern

### Äthylsulfid-merkurichloride.

11.43 g *i*-Amyljodid wurden mit 5.18 g Äthylsulfid und einer heiß gesättigten alkoholischen Lösung von 15.7 g Quecksilberchlorid versetzt (ungefähr 1 : 1 : 1 Mol). Es schieden sich 10 g einer Krystallmasse ab. Eine weitere Krystallisation wurde erhalten, als zum Filtrat neuerdings 15.7 g Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung hinzugefügt wurden.

Die durch die erste Hälfte des Quecksilberchlorids hervorgerufene Krystallisation bestand in der Hauptsache aus der Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{HgCl}_2$ , welche schon von Loir<sup>1</sup> durch Schütteln von Äthylsulfid mit wässriger Sublimatlösung erhalten wurde. Loir gibt an, daß die Verbindung bei 90° vollständig geschmolzen ist und an der Luft Schwefeläthyl verliert. Mit diesen Angaben sind die Eigenschaften der von mir erhaltenen Verbindung verträglich. Sie zeigte unscharfe Schmelzpunkte zwischen 60 und 90° und wurde dann in der Kapillare in die Höhe getrieben, riecht schon bei Zimmertemperatur nach Äthylsulfid und verliert im Vakuum fortwährend an Gewicht.

0.4042 g verloren

Nach Stunden	2	4	6.5	9	11.5	13.5	15.5
Gramm.....	0.0180	0.0211	0.0232	0.0250	0.0269	0.0282	0.0294

Auf die beträchtliche Gewichtsabnahme in den ersten 2 Stunden ( $4.45 \frac{0}{10}$ ) folgen kleinere, allmählich abnehmende (im Mittel etwa  $0.2 \frac{0}{10}$  in der Stunde).

<sup>1</sup> Ann. Chem. Pharm. 87, 369 (1853).

Auch die Analyse gab Werte, welche die Annahme gestatten, daß die Krystallisation unreines **Äthylsulfid-merkurichlorid** war welches schon etwas Äthylsulfid verloren hatte.

Lufttrockene Substanz wurde  $1\frac{1}{2}$  Stunden im Vakuum gehalten und dann gewogen ( $0\cdot2416\text{ g}$ ). Diese wurden mit  $\text{HNO}_3$  4 Stunden auf  $320^\circ$  erhitzt, dann mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$   $0\cdot1326\text{ g}$   $\text{BaSO}_4$  ausgefällt. Das Filtrat wurde mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt und der Niederschlag mit Sulfidlösung ausgekocht; erhalten  $0\cdot1595\text{ g}$   $\text{HgS}$ . Im Filtrat wurde  $\text{H}_2\text{S}$  mit Ferrisulfat oxydiert, der Schwefel abfiltriert und das Filtrat mit  $\text{AgNO}_3$  gefällt. Erhalten wurden  $0\cdot2071\text{ g}$   $\text{AgCl} + \text{AgJ}$ , welche beim Erhitzen im Chlorstrom  $0\cdot2030\text{ g}$   $\text{AgCl}$  lieferten.

Ber. f. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\cdot\text{HgCl}_2$ .	S 8·87	Hg 55·46	Cl 19·61	J 0 0/0
Gefunden .....	7·54	56·93	20·13	2·35

Ein Stoff von gleichen Eigenschaften (Schmelzpunkt  $58$  bis  $62^\circ$ , vollständig erst bei  $81^\circ$ ) wurde auch aus Äthylsulfid und Merkurichlorid (gleiche Mole) in alkoholischer Lösung ohne Amyljodidzusatz erhalten.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol geht das Äthylsulfid-monomerkurichlorid leicht in das gleich zu beschreibende Äthylsulfid-di-merkurichlorid über. Z. B. zeigte die ohne Amyljodidzusatz hergestellte Probe nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt  $120$  bis  $122^\circ$  und gab folgende Analysenzahlen:

$0\cdot3040\text{ g}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet) gaben  $0\cdot1170\text{ g}$   $\text{BaSO}_4$ ,  $0\cdot2235\text{ g}$   $\text{HgS}$ ,  $0\cdot2848\text{ g}$   $\text{AgCl}$  (nicht ganz eisenfrei).

Ber. f. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\cdot 2\text{HgCl}_2$ ..	S 5·06	Hg 63·36	Cl 22·410/0
Gefunden .....	5·29	63·39	23·17

Die durch die zweite Hälfte des Merkurichlorids in dem Gemisch von Amyljodid und Äthylsulfid hervorgerufene Krystallisation bestand aus **Äthylsulfid-di-merkurichlorid**. Sie wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Der Stoff ist farblos, schmilzt bei  $127^\circ$  und entwickelt bei  $160^\circ$  Dampfblasen. Bei einstündigem Stehen im Vakuum bleibt das Gewicht konstant; ob nicht nach längerer Zeit eine Gewichtsabnahme von beobachtbarer Größe eintritt, wurde nicht untersucht. Mit kaltem Wasser kann der Stoff gewaschen werden;

dagegen wird er durch heißes Wasser zersetzt. Die Lösung gab keine Jodreaktion.

- I. 0·1924 g (vakuumtrocken) gaben 0·0713 g BaSO<sub>4</sub>, 0·1742 g AgCl, die im Chlorstrom keinen Gewichtsverlust erlitten. Die Hg-Bestimmung verunglückte.
- II. 0·2719 g gaben 0·1012 g BaSO<sub>4</sub>, 0·1966 g HgS, 0·2447 g AgCl.
- III. 0·2170 g gaben 0·0812 g BaSO<sub>4</sub>.
- IV. 0·5645 g gaben 0·0695 g H<sub>2</sub>O, 0·1577 g CO<sub>2</sub>.

Berechnet f. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S·2 HgCl<sub>2</sub> C 7·58 H 1·59 S 5·06 Hg 63·36 Cl 22·41%

Gefunden.....	IV. 7·62	1·38
	II. 5·11	II. 22·26
	III. 5·14	

Die gleiche Verbindung wurde auch beim Zusammenbringen von 1 Mol Äthylsulfid und 2 Molen HgCl<sub>2</sub> (ohne Amyljodid) in alkoholischer Lösung erhalten.

Das Äthylsulfid-di-merkurichlorid war bisher nicht bekannt. Zwar hat es schon J. J. Abel<sup>1</sup> in die Hand bekommen, als er die Loir'sche Verbindung in alkoholischer oder alkoholisch-ätherischer Lösung darstellen wollte und aus Äther oder Alkohol umkrystallisierte. Er fand den Schmelzpunkt 119°, hat aber die Verbindung nicht analysiert, sondern schreibt ihr die Loir'sche Formel (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S·HgCl<sub>2</sub> zu.

### *i*-Amylsulfid und Methyl- oder Äthyljodid.

Die Verbindung zwischen *i*-Amylsulfid und Methyl- oder Äthyljodid tritt viel rascher ein als die zwischen Äthylsulfid und *i*-Amyljodid. Die Proben wurden in Röhren eingeschmolzen.

Das Gemisch von 1·12 g Amylsulfid und 1·06 g Jodäthyl (erforderlich 1·00 g) zeigte schon am nächsten Tag eine Ölabscheidung, welche allmählich zunahm. Nach 11 Monaten war die Hälfte in ein dickes, in Äther sehr wenig lösliches, in Alkohol lösliches Öl verwandelt, welches im Exsikkator nicht krystallisierte.

Noch rascher reagiert das Amylsulfid mit Jodmethyl. Das Gemisch von 1·06 g Amylsulfid und 1·18 g Jodmethyl (erforderlich 0·87 g) trübt sich sofort und scheidet allmählich

<sup>1</sup> Z. physiolog. Ch. 20, 269 (1895).



ein sehr zähflüssiges Öl ab. Nach 14 Tagen schien die Einwirkung vollendet zu sein; denn die oben schwimmende dünnflüssige Schicht, welche aus dem überschüssigen Jodmethyl bestand, nahm nicht mehr ab. Das erhaltene Methyl-di-*i*-amyl-sulfinjodid wurde zum Krystallisieren gebracht, indem eine kleine Probe in Wasser gelöst und das Wasser verdunstet wurde. Mit dem so erhaltenen festen Rückstand wurde die Hauptmenge des Öls geimpft; es erstarrte dann allmählich im Vakuum. Nach dem Pressen zwischen Filterpapier lag der Schmelzpunkt gegen 60°; oberhalb 80° trat Zersetzung ein. Da aus Alkohol durch Fällung mit Äther wieder Öle erhalten wurden, die im Vakuum nicht freiwillig krystallisierten, wurde der Stoff nicht weiter untersucht.

#### *i*-Amylsulfid und *i*-Amyljodid.

Die direkte Vereinigung der beiden Stoffe verläuft außerordentlich träge.

Als äquivalente Mengen von Sulfid und Jodid 30 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt und dann im Vakuum destilliert wurden, wurden die Bestandteile unverändert wieder erhalten. Dieser Versuch konnte ergebnislos geblieben sein, weil vielleicht das Gleichgewicht bei 100° einen fast völligen Zerfall der Sulfoniumverbindung verlangt. Daher wurde bei einem anderen Versuch 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht und dann einen Monat stehen gelassen. Es trat keine Ausscheidung ein. Endlich wurden 0·81 g Amylsulfid mit 0·90 g Amyljodid in einem zugeschmolzenen Röhrchen stehen gelassen. Nach einer Woche zeigte sich keine Änderung. Dann wurde, um die Reaktion einzuleiten, 2 Stunden auf 92° erhitzt und wieder 4 Tage gewartet. Nun wurde 3 Stunden auf 70 bis 80° und am folgenden Tag 3 Stunden auf 58° erwärmt. Innerhalb der nächsten 4 Tage zeigte sich noch keine Änderung. Später begann sich ein Öl auszuschcheiden; aber selbst 2½ Monate nach der letzten Erwärmung hatte sich nur eine ganz dünne, aus einzelnen Tröpfchen bestehende Schicht an den Röhrenwänden niedergeschlagen.

### Versuche zur Darstellung von Tri-*i*-amylsulfindoppelsalzen.

Verschiedene Versuche schlugen fehl. Unter anderem wurde versucht, die Ferrichloriddoppelverbindung in ähnlicher Weise darzustellen, wie K. A. Hofmann und Ott (a. a. O.) die Tribenzylsulfilverbindung erhalten hatten. 2·22 g wasserfreies Eisenchlorid wurden in absolutem Äther gelöst und dazu 2·37 g Amylsulfid und 1·45 g *i*-Amylchlorid gegeben, dann 11½ Tage stehen gelassen. Infolge teilweiser Verdunstung des Äthers schieden sich hellgelbe Krystalle ab, die Eisenchlorid waren. Die ätherische Lösung gab beim Verdunsten eine dunkelbraune Masse, die beim Abpressen auf Tontellern Eisenchlorid zurückließ. Daß es völlig schwefelfrei war, wurde durch eine Analyse nach Carius nachgewiesen.

Amylsulfid, Amyljodid und Bleijodid wurden mehrere Tage am Wasserbad erhitzt. Das nach dem Erkalten ungelöst Gebliebene wurde mit Alkohol gewaschen und war reines Jodblei. Bei einem zweiten Versuch wurde das gleiche Volum Alkohol dazugegeben und 10 Stunden am Wasserbad erhitzt; auch so bildete sich keine Verbindung.

11·21 g Amylsulfid, 12·76 g Amyljodid und 20 g Stannijodid wurden 10 Stunden am Wasserbad erhitzt. Das Zinnjodid ging bald in Lösung; allmählich schieden sich aber lange dunkelgefärbte Nadeln aus. Diese enthielten nur wenig organische Substanz und lösten sich wie Zinnjodid in Schwefelkohlenstoff (nur ein sehr kleiner Teil blieb ungelöst). Da es wahrscheinlich war, daß eine etwaige Doppelverbindung durch Wasser zerlegt werden würde, wurde die Hauptmenge mit Wasser bei vermindertem Druck destilliert. Es gingen nur sehr geringe Ölmengen über. Die von den Nadeln abfiltrierte Reaktionsmasse wurde bei vermindertem Druck destilliert und dadurch Amyljodid und Amylsulfid zurückgewonnen. Der Destillationsrückstand war eine gelbe Masse, die nur wenig organische Substanz enthielt.

Bei einem in ähnlicher Weise mit Stannojodid durchgeführten Versuch färbte sich letzteres allmählich dunkler. Bei der Destillation des festen Anteils mit Wasser wurde kein Öl erhalten.

Bei 48stündigem Erhitzen von Sulfid, Jodid und Jodsilber am Wasserbad blieb das Jodsilber größtenteils unverändert; nur ganz geringe Mengen gingen in Lösung, die sich beim Stehen allmählich wieder abschieden. Die Flüssigkeit gab beim Abdestillieren im Vakuum keinen erheblichen Rückstand. Immerhin ist aber bei einem später mitzuteilenden Versuch eine Beobachtung gemacht worden, welche auf die Bildung einer Jodsilberverbindung hindeutet.

Während die vorstehenden Versuche kein Ergebnis geliefert haben, ist es gelungen, einige andere Doppelsalze darzustellen.

### Di-(tri-*i*-amylsulfid)-Zinkjodid.

19 g Zinkjodid, 23·59 g Amyljodid und 21·52 g Amylsulfid wurden 48 Stunden am Wasserbad erhitzt, dann einen

Tag stehen gelassen. Die Masse wurde zu einem dicken Öl, welches einige Krystalle abschied. Das Öl ist durch Auflösen in wenig Alkohol und Fällen mit Äther oder auch durch Anreiben mit Äther leicht zur Krystallisation zu bringen. So wurden 28 g vom Schmelzpunkt 129° erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Fällung aus Alkohol mit Äther stieg der Schmelzpunkt auf 134°.

Das Doppelsalz ist auch in kaltem Alkohol leicht löslich. Aus heißem Wasser kann es unzersetzt umkrystallisiert werden. Ihm kommt die Formel  $2[(C_3H_{11})_3SJ] \cdot ZnJ_2$  zu.

- I. 0·1710 g (lufttrocken) gaben 0·1025 g H<sub>2</sub>O, 0·2140 g CO<sub>2</sub>.
- II. 0·1977 g mit Schwefelsäure abgeraucht und stark geglüht gaben 0·0145 g ZnO.
- III. 0·1495 g gaben 0·0115 g ZnO.
- IV. 0·2146 g verbrauchten 9·60 cm<sup>3</sup> 0·08369-n Silberlösung.
- V. 0·3063 g verbrauchten 13·78 cm<sup>3</sup> 0·08369-n Silberlösung.
- VI. 0·1980 g gaben nach Carius 0·0866 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>66</sub>S<sub>2</sub>J<sub>4</sub>Zn.. C 33·84 H 6·25 J 47·73 Zn 6·15 S 6·03%  
 Gefunden ..... I. 34·13 I. 6·71 IV. 47·52 II. 5·89 VI. 6·01  
 V. 47·79 III. 6·18

### Di-(tri-*i*-amylsulfon)-Kadmiumjodid.

2·71 g Amylsulfid, 3·08 g Amyljodid und 5·72 g Kadmiumjodid (1 : 1 : 1 Mol) wurden 1/2 Stunde am Wasserbad erwärmt. Das Kadmiumjodid ging in die Lösung, welche dunkler und zähflüssig wurde. Nach 2 Tagen war sie zu einem Krystallbrei erstarrt. Der Schmelzpunkt lag bei 40 bis 45°. Der Stoff war leicht löslich in heißem Alkohol und in Aceton, wenig löslich in Benzol. Aus den Lösungen scheidet er sich meist ölig ab. Durch heißes Wasser wird er zersetzt, wobei der Geruch des Amylsulfids auftritt. Zur Reinigung eignet sich Fällung aus Alkohol mit Äther, später Umkrystallisieren aus Alkohol. Die reine Substanz bildet gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 126 bis 127°.

0·1028 g gaben 0·0184 g CdSO<sub>4</sub>.

Cd gefunden 9·65%, berechnet für  $2[(C_5H_{11})_3SJ] \cdot CdJ_2$  10·12%.

Eine Fraktion vom Schmelzpunkt 45 bis 47° enthielt 13·1% Cd. Es muß dahingestellt bleiben, ob sie mit CdJ<sub>2</sub> oder mit einem kadmiumreicheren Doppelsalz verunreinigt war.

Eine zweite Darstellung wurde unter Anwendung der der Formel entsprechenden Mengen  $(\text{CdJ}_2 + 2 \text{C}_5\text{H}_{11}\text{J} + 2 [\text{C}_5\text{H}_{11}]_2\text{S})$  gemacht. Nach dreistündigem Erwärmen im verkorkten Kölbchen am Wasserbad war alles in Lösung gegangen. Eine Probe des erhaltenen Öls krystallisierte freiwillig nach Eingießen in ein Proberöhrchen (Schmelzpunkt nach Abpressen auf Ton 80 bis 85°). Die Hauptmenge wurde geimpft und der Brei mit kaltem Alkohol geschüttelt, wobei gelbe Krystalle (Schmelzpunkt 106 bis 108°) ungelöst blieben. Aus der alkoholischen Mutterlauge konnte noch eine beträchtliche Menge (Schmelzpunkt 112 bis 113°) durch Äther gefällt werden. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Stoff weiter gereinigt. Die Ausbeute ist gut.

Zuerst wurde das Kadmiumdoppelsalz bei einem Versuch erhalten, bei dem Amylsulfid und Amyljodid mit molekularem Silber 20 Stunden am Wasserbad erhitzt wurden. Das molekulare Silber war aus Chlorsilber mit Zinkstaub bereitet worden und hatte aus diesem Kadmium zurückgehalten. Als nun filtriert und das Ungelöste mit Alkohol ausgezogen wurde, gab dieser eine Krystallisation vom Schmelzpunkt 120 bis 122°, welche außer Kadmium auch etwas Zink enthielt, aber ungefähr die der obigen Formel entsprechenden Zahlen gab.

I. 0·1337 g gaben 0·0540 g  $\text{BaSO}_4$ .

II. 0·1707 g gaben 0·1415 g  $\text{AgJ}$ .

III. 0·1040 g gaben 0·0174 g  $\text{CdSO}_4$ .

Gefunden S 5·55, J 44·79, Cd 9·02%; berechnet S 5·77, J 45·71, Cd 10·12%.

### Tri-(tri-*i*-amylsulfid)-dimerkurijodid.

Wenn man Amylsulfid, Amyljodid und Merkurijodid in alkoholischer Lösung kocht, so krystallisiert beim Erkalten rotes (bisweilen auch gelbes) Merkurijodid aus. Die rote Krystallisation wird beim Erhitzen gelb. Allerdings tritt die Umwandlung bei der üblichen Ausführung der Schmelzpunktbestimmung im Kapillarrohr nicht beim Umwandlungspunkt, sondern erst um 140° ein. Um sicher zu gehen, daß keine Verbindung vorliege, wurden die roten Krystalle analysiert.

Dagegen erhält man das Doppelsalz sehr leicht, wenn man ohne Lösungsmittel arbeitet. 5 g Quecksilberjodid gehen

in einem Gemisch von 4·35 g Amyljodid und 3·83 g Amylsulfid (1:2:2 Mole) schon in der Kälte in Lösung. Nach achtstündigem Erwärmen am Wasserbad krystallisiert die Reaktionsmasse freiwillig beim Abkühlen. Nach dem Abpressen zwischen Filterpapier schmolz sie bei 52 bis 55°. Sie ist in Alkohol, Äther und Wasser wenig löslich und schmilzt beim Erwärmen unter diesen Flüssigkeiten. Behufs Reinigung wurde sie mit kaltem Alkohol verrieben oder mit Alkohol gekocht. Im letzteren Fall geht eine immerhin nicht unerhebliche Menge in Lösung, die sich beim Erkalten zunächst ölig abscheidet und dann krystallisiert.

Das Doppelsalz bildet hellgelbe Krystalle, die sich bei 66 bis 67° in eine trübe und erst bei einer etwas höheren Temperatur in eine klare Schmelze verwandeln. Es entspricht der Formel  $3(C_8H_{11})_3SJ \cdot 2HgJ_2$ . Bei der Analyse versagt die Methode von Carius; nach dreistündigem Erhitzen auf 360° war nicht weniger als 46<sup>0</sup>/<sub>0</sub> des Substanzgewichtes als Quecksilberjodid ausgeschieden. Daher wurde die Bestimmung des Quecksilbers und Jods nach Liebig durch Glühen mit Kalk ausgeführt.

- I. 0·2125 g vakuumtrockene Substanz wurden nach Carius erhitzt. Das Filtrat vom  $HgJ_2$  gab 0·0670 g  $BaSO_4$ . Das  $HgJ_2$  enthielt etwas Schwefel.
- II. 0·2123 g (lufttrocken) gaben 0·0410 g Hg.
- III. 0·2555 g gaben 0·0502 g Hg, 0·2035 g AgJ.
- IV. 0·2140 g (vakuumtrocken) gaben 0·1000 g  $H_2O$ , 0·2090 g  $CO_2$ .
- V. 0·3000 g gaben 0·1489 g  $H_2O$ , 0·2898 g  $CO_2$ .
- VI. 0·3000 g gaben 0·1492 g  $H_2O$ , 0·2930 g  $CO_2$ .
- VII. 0·2568 g (vakuumtrocken) gaben 0·0500 g Hg.

Berechnet für  $C_{45}H_{99}S_3J_7Hg_2$  C 26·66, H 4·93, S 4·75, J 43·85, Hg 19·81<sub>0</sub>

Gefunden..... IV. 26·63, IV. 5·23, I. 4·33, III. 43·05, II. 19·31  
 V. 26·34, V. 5·55 III. 19·65  
 VI. 26·64, VI. 5·57 VII. 19·47.

### Wismutjodid, *i*-Amylsulfid und *i*-Amyljodid.

1·31 g Amylsulfid, 1·50 g Amyljodid und 2 g Wismutjodid (2:2:1 Mol) wurden 10 Stunden am Wasserbad erhitzt. Neben dem Wismutjodid, welches ungelöst blieb, schied sich allmählich eine hellrote Substanz aus, die in Alkohol, Äther und Wasser unlöslich ist. Sie wurde so gut als

möglich mechanisch vom Wismutjodid getrennt. Sie schmilzt bei ungefähr 202°. Die Analysen gaben stark schwankende Werte (17·2 bis 26·4% Bi, 48·4 bis 53·9% J). Der höchste Wismutgehalt wurde wider Erwarten in einer Probe gefunden, die behufs Entfernung des Wismutjodids mit einer wismutjodidhaltigen alkoholischen Jodkaliumlösung gekocht worden war. Zweifellos ist, daß eine organische Wismutdoppelverbindung gebildet worden war. Wahrscheinlich lagen Gemenge verschiedener Triamylsulfidwismutjodide vor; es konnten aber auch Verbindungen von Wismutjodid mit Amylsulfid beigemischt sein.

### Tri-*i*-amylsulfoniumjodid.

Daß sich die Bestandteile nur sehr langsam vereinigen, ist schon erwähnt worden. Folgender Versuch macht aber wahrscheinlich, daß die Vereinigung katalytisch beschleunigt werden kann.

30 g Amyljodid, 27 g Amylsulfid und 33 g molekulares Silber wurden 3 Tage am Wasserbad erhitzt. Da das mit Zinkstaub dargestellte Silber sich als zink- und kadmiumhaltig erwiesen und, wie schon erwähnt, zur Bildung des Kadmiumdoppelsalzes geführt hatte, wurde diesmal das Silber durch Einwirkung von reinem Stangen-zink und Säure auf Chlorsilber hergestellt. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde filtriert.

Die Lösung schied nach einigen Tagen 0·1 g nadel-förmige Krystalle ab, welche bei 89 bis 92° schmolzen. Die Schmelze wurde bei 120° trüb und bei 180° gelb und fest. Diese Krystalle sind in heißem Wasser löslich und enthalten Silber.

0·0730 g gaben 0·0175 g Ag oder 24·0%. Berechnet für  $(C_5H_{11})_3SJ \cdot AgJ$  17·77, für  $(C_5H_{11})_3SJ \cdot 2 AgJ$  25·63%.

Wahrscheinlich lag hier ein Triamylsulfinsilberjodid vor. Aus fertigem Jodsilber konnte die Verbindung, wie schon erwähnt, nicht erhalten werden.

Das bei der Reaktion ungelöst Bleibende besteht überwiegend aus Silber und etwas Jodsilber, welches durch die Einwirkung des Silbers auf das Amyljodid entsteht. Es wurde mit Alkohol ausgekocht. Der Alkohol schied beim Abkühlen sehr geringe Mengen anorganischer Substanz ab. Nach dem Filtrieren wurde eingeengt und schließlich völlig verdunstet.

Es hinterblieb ein Öl (0·24 g), welches allmählich erstarrte und dann bei 62 bis 70° schmolz. Der Stoff ist in Alkohol leicht löslich, wird daraus durch Äther ölig gefällt, löslich in Benzol und heißem Wasser, aus dem er sich beim Erkalten ebenfalls als Öl abscheidet. Wahrscheinlich lag hier Tri-*i*-amylsulfinjodid vor.

I. 0·0609 g verbrauchten 1·58 cm<sup>3</sup> 0·09594-n AgNO<sub>3</sub>.

II. 0·0287 g (nochmals auf Ton abgepreßt) verbrauchten 0·80 cm<sup>3</sup> obiger Silberlösung.

J gefunden I. 31·6, II. 33·9; berechnet für (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>SJ 34·10%.

Die äußerst geringe Ausbeute verhinderte eine weitere Untersuchung. Man kann sich vorstellen, daß der unlösliche Teil des Reaktionsproduktes Silberdoppelsalz enthielt, welches beim Kochen mit Alkohol unter Abgabe von Triamylsulfoniumjodid zersetzt wurde.

Versuche, aus den leicht erhältlichen Doppelsalzen Triamylsulfoniumjodid abzuscheiden, haben nicht zur reinen Verbindung geführt, machen es aber immerhin wahrscheinlich, daß sie existenzfähig ist.

Das Kadmiumsalz wird durch Schwefelwasserstoff schwer zerlegt. Es wurde in Wasser aufgeschwemmt, Schwefelwasserstoff eingeleitet, filtriert, das Ungelöste mit Wasser verrieben und wieder mit Schwefelwasserstoff behandelt und dies noch dreimal wiederholt. Aus dem Ungelösten zog Alkohol eine reichliche Menge unverändertes Kadmiumdoppelsalz aus. Die wässrige Lösung wurde im Vakuum abdestilliert. Es hinterblieb eine geringe Menge Öl, welches mit Silbernitrat Jodsilber gab.

Das Zinkdoppelsalz wurde mit der berechneten Menge Natriumkarbonatlösung geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Aus dem ungelöst Bleibenden konnte durch Alkohol eine Substanz ausgezogen werden, die größtenteils um 50°, vollständig aber erst bei höherer Temperatur schmolz und einen wesentlich geringeren Jodgehalt (38 bis 40%) zeigte als das Zinkdoppelsalz.