

Über die Reaktionsfähigkeit von Jod in organischen Lösungsmitteln (II)

Von

Fritz Feigl und Alfred Bondi

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

In der ersten Mitteilung¹ wurde gezeigt, daß im Verhalten von braunen und violetten Jodlösungen gegenüber darin suspendiertem Silber-Saccharin wesentliche Unterschiede bestehen können, indem die braunen Lösungen von Jod (in Äther, Alkohol, Dioxan, Zyklohexanol und Zyklohexen) sehr weitgehende, mitunter quantitative Umsetzungen zu AgJ bewirken, während unter gleichen Versuchsbedingungen violette Lösungen (in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther) mit Silber-Saccharin zu einem sehr geringen Betrag AgJ bilden². Dieses verschiedene Verhalten des Jods zu Silber-Saccharin wurde in Zusammenhang gebracht mit den vornehmlich durch die Untersuchungen von E. Beckmann³ gesicherten Vorstellungen über den Zustand des Jods in organischen Lösungen, wonach lediglich in den braunen Jodlösungen auf physikalisch-chemischem Wege nachweisbare Solvate, d. h. Koordinationsverbindungen zwischen Jod und Lösungsmittelmolekülen vorliegen. Es wurden deshalb die Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit brauner und violetter Jodlösungen auf die Koordination bzw. Unverbundenheit des Jods zurückgeführt.

Daß mit dem Einbau in eine Komplexverbindung die Reaktionsfähigkeit eines Stoffes verändert werden kann, wissen wir aus Erfahrung. Zumeist handelt es sich um eine vielfach auch analytisch auswertbare Verhinderung normalerweise schnell und weitgehend verlaufender Umsetzungen. Aber auch eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit von Verbindungen kann durch Komplexbildung bewirkt werden. Bei zahlreichen organischen Synthesen wurden aus den Reaktionsteilnehmern zunächst Molekülverbindungen, demnach typische Koordinationsverbindungen isoliert, deren Bedeutung für den Verlauf chemischer Umsetzungen bereits Kekulé erkannt hat⁴. Neuerdings hat

¹ F. Feigl und E. Chargaff, *Monatsh. Chem.* **40**, 1928, S. 417, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* **137**, 1928, S. 417.

² Über die Ausnahme im Verhalten von Jod in Benzol und Chloroform vgl. das in der I. Mitteilung Gesagte.

³ *Z. physikal. Chem.* **17**, 1895, S. 107, und **58**, 1907, S. 543; vgl. ferner P. Waentig, *Z. physikal. Chem.* **68** 1910, S. 513.

⁴ Vgl. P. Pfeiffer, *Organische Molekülverbindungen*, 2. Aufl. Stuttgart 1927, S. 368.

vor allem H. Meerwein⁵ die Erhöhung einer Reaktionsfähigkeit durch Komplexbildung für organische Synthesen ausgewertet und für die analytische Anwendung dieses Prinzips sind von F. Feigl⁶ einige Beiträge geliefert worden.

Die Möglichkeit einer Reaktionsförderung durch Komplexbildung kann nach dem bisher vorliegenden Tatsachenmaterial kaum bezweifelt werden, und es dürfte die Ursache der Zusammenhänge zwischen Reaktionsfähigkeit und Komplexbildung wohl in der Veränderung der Elektronenkonfiguration und in der Erhöhung des Dipolcharakters der Komplexbestandteile zu suchen sein.

Für den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Fall der verschiedenen Reaktionsfähigkeiten organischer Jodlösungen erschien es in Hinblick auf die bekannte Tatsache, daß das Lösungsmittel für das Ausmaß einer Umsetzung von Belang ist, vor allem erforderlich, darzulegen, daß nicht etwa Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel und in den Löslichkeitsverhältnissen der reagierenden Stoffe und der Reaktionsprodukte für das Ausmaß der Umsetzung maßgebend sind, sondern lediglich die koordinative Bindung des Jods. Für einen dahingehenden Beweis führen wir zunächst den Umstand an, daß gegenüber Silber-Saccharin wenig wirksame Jodlösungen durch Zusatz kleiner Mengen bestimmter Stoffe in außerordentlich aktive Jodlösungen verwandelt werden können. Diese Aktivierung geht konform mit einer Umfärbung der violetten Jodlösungen nach Braun, also der Farbe der aktiven Jodlösungen; hiebei erweisen sich jene Stoffe am wirksamsten, die eine besonders deutliche Umfärbung hervorrufen. Die nachstehend angeführten Verbindungen sind zu einer beträchtlichen Aktivierung violetter Jodlösungen befähigt:

- I. Benzylsulfid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$
- II. Äthylsulfid, $C_2H_5 \cdot S \cdot C_2H_5$
- III. Methylsulfid, $CH_3 \cdot S \cdot CH_3$
- IV. Benzylphenylsulfid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_5$
- V. Triphenylmethylphenylsulfid, $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot S \cdot C_6H_5$
- VI. Tetramethyl-Tetrathioäthylen, CH_3S

$$\begin{array}{c} \text{SCH}_3 \\ \diagdown \\ C = C \\ \diagup \\ \text{SCH}_3 \\ \text{CH}_3S \end{array}$$
- VII. Perthiooxalsäure-Dimethylester, $CSSCH_3$

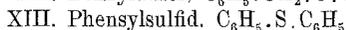
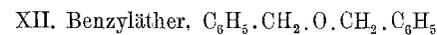
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3S \\ | \\ \text{C} = \text{C} \\ | \\ \text{CSSCH}_3 \end{array}$$
- VIII. Pyridin, C_5H_5N
- IX. Chinolin, C_9H_7N
- X. Tetramethyldiaminobenzophenon, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$
- XI. N-Phenylbenzaldoxim, $C_6H_5 - CH - N - C_6H_5$

$$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad O \end{array}$$

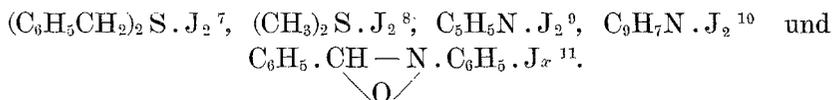
⁵ Liebigs Ann. 455, 1927, S. 227, und Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 840.

⁶ F. Feigl, Z. anal. Chem. 61, 1922, S. 454 und 74, 1928, S. 369; F. Feigl und P. Krumholz, Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 1138; F. Feigl und F. Neuber, Z. anal. Chem. 62, 1923, S. 376 ff.; F. Feigl und J. Tamchyna, Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 2230.

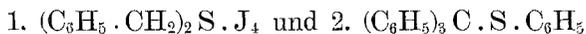
Eine geringe Aktivierung bewirken:



Wie ersichtlich, handelt es sich um Verbindungen, die den verschiedensten Körperklassen angehören. Gemeinsam ist aber allen Verbindungen, welche die Wirksamkeit violetter Jodlösungen gegenüber Silber-Saccharin erhöhen, offenbar die Fähigkeit, mit Jod Additionsverbindungen zu bilden. Bisher waren die folgenden Polyjodide bekannt:



Uns gelang es noch, folgende Verbindungen in fester Form zu isolieren:



Die Isolierbarkeit definierter Jodadditionsverbindungen aus der Lösung der Komponenten gestattet zwar noch keinen Schluß bezüglich der Konzentration solcher Verbindungen in Lösung, berechtigt aber jedenfalls zu der Annahme, daß die Wirksamkeit der Verbindungen I—XIII auf das Vorliegen von Jodadditionsverbindungen in Lösung zurückzuführen ist, die in gleicher Weise wirken wie die Jodsolvate in den braunen, z. B. ätherischen Jodlösungen. Diese Zusätze können als Katalysatoren aufgefaßt werden, zumal sie bei der AgJ-Bildung aus Ag-Saccharin unverändert bleiben. Wir glauben, daß hier ein Beispiel für eine Katalyse vorliegt, bei welcher über die Funktion des Katalysators die Aussage gemacht werden kann, daß er als Koordinationszentrum für einen Reaktionsteilnehmer, in unserem Fall für das Jod, dient. Bei den untersuchten Verbindungen fungieren offenbar Schwefel-, Sauerstoff- oder Stickstoffatome als Koordinationszentren für das Jod¹². Da aber für die Koordinationsfähigkeit eines Elementes in einer Verbindung ganz allgemein die gesamten Affinitätsverhältnisse im Molekül derselben maßgebend sind,

⁷ E. Fromm, Liebigs Ann. 396, 1912, S. 92.

⁸ G. Patein, Bull. soc. chim. 50, 1888, S. 202.

⁹ P. Waentig, Z. physikal. Chem. 68, 1910, S. 513.

¹⁰ A. Claus und E. Istel, Ber. D. ch. G. 15, 1882, S. 821.

¹¹ E. Beckmann, Liebigs Ann. 367, 1909, S. 273.

¹² E. Fromm (Liebigs Ann. 396, 1912, S. 75) hat bereits darauf hingewiesen,

daß das bei Halogeniden gemäß $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ R \end{matrix} > S \cdot Hlg_2 \rightarrow \begin{matrix} R \\ \diagdown \\ R \end{matrix} > S + Hlg_2$ abgespaltene Jod sehr aktiv ist und substituierend auf den organischen Rest einwirkt.

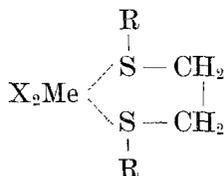
so konnte erwartet werden, daß die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit indifferenten Jodlösungen nicht nur von bestimmten Atomen, sondern vor allem von konstitutiven Verhältnissen des jeweils zugesetzten Aktivators abhängig ist und an der Menge AgJ erkennbar sein müsse, die unter gleichen Versuchsbedingungen aus Silber-Saccharin und Jod entsteht. Daran gemessen, haben sich bestimmte Thioäther als besonders wirksam erwiesen, bei denen es sich auch deutlich zeigte, wie sehr das Ausmaß der Aktivierung von Jod von den an das Schwefelatom gebundenen Gruppen abhängig ist. Außerordentlich stark wirken die Verbindungen $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ Methylsulfid, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ Äthylsulfid und besonders $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ Benzylsulfid, welche Schwefel an aliphatische Gruppen gebunden enthalten. Jodlösungen, welche Zusätze der genannten Stoffe enthalten, sind gegenüber Silber-Saccharin viel wirksamer als ätherische Jodlösungen von gleicher Jodkonzentration. Unter günstigen Versuchsbedingungen vermag Zusatz von Benzylsulfid zu einer Jodlösung in Schwefelkohlenstoff das gesamte vorhandene Silber-Saccharin quantitativ zu Silber-Jodid umzusetzen, während ohne Zusatz von Benzylsulfid unter sonst gleichen Bedingungen nur etwa 10% des verwendeten Silber-Saccharins in AgJ umgewandelt werden. (Siehe experimentellen Teil.) Die Reaktionsfähigkeit der an und für sich bereits wirksamen, braunen Jodlösungen in Äther und der violetten in Toluol, Chloroform und Dichlorazetylen wird deshalb auch durch kleine Mengen Benzylsulfid gesteigert. Aus der Tatsache, daß die aliphatischen Sulfide $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ und $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ das Benzylsulfid an Aktivierungsvermögen nicht übertreffen, glauben wir schließen zu können, daß die durch CH_2 -Gruppen vom S-Atom entfernten Phenylgruppen die Koordinationsfähigkeit dieses Schwefels nicht beeinflussen.

Im Gegensatz zu den erwähnten Thioäthern vermag Phenylsulfid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ die violetten Jodlösungen sowohl in Hinblick auf Umfärbung als auch auf Aktivierung nur wenig zu beeinflussen; von diesem Sulfid konnten wir auch kein Jod-Additionsprodukt isolieren. Wir nehmen an, daß die dem Schwefelatom benachbarten Phenylgruppen die sonst gegenüber Jod wirksame Bindefähigkeit des Schwefels für sich beanspruchen. Das Unvermögen des Schwefels, im Phenylsulfid Jod zu koordinieren, steht übrigens, soweit aus der Literatur ersichtlich ist, damit im Einklang, daß Phenylsulfid¹³ im Gegensatz zu Benzylsulfid¹⁴ sehr wenig zu einer Anlagerung von Metallsalzen neigt. Schließlich geht auch aus einer Arbeit von Tschugaeff¹⁵ hervor, daß die Bildung von Koordinationsverbindungen vom Typus

¹³ Beilstein, IV. Aufl., 6, S. 455.

¹⁴ Beilstein, IV. Aufl., 6, S. 300.

¹⁵ Ber. D. ch. G. 41, 1908, S. 2222.



nur dann erfolgt, wenn R ein aliphatisches Radikal darstellt, hingegen unterbleibt, wenn R aromatischer Natur ist.

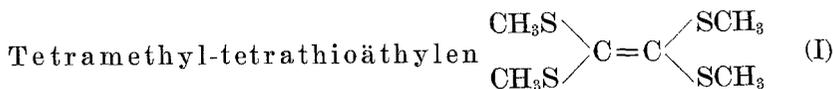
Das Phenylbenzylsulfid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, das in seiner Konstitution zwischen dem unwirksamen Phenylsulfid und dem sehr wirksamen Benzylsulfid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ steht, nimmt auch in bezug auf sein Umfärbungs- und Aktivierungsvermögen gegenüber violetten Jodlösungen die zu erwartende Zwischenstellung ein. (S. Tab. 18 und 19.)

Das Triphenylmethylphenylsulfid $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ist nach dem Ausmaß seines Aktivierungsvermögens dem Phenylbenzylsulfid an die Seite zu stellen; offenbar gilt für die Bindungsverhältnisse des tertiären C-Atoms auch hier die Annahme, die A. Werner¹⁶ für das C-Atom im Triphenylmethyl gemacht hat.

Ohne nachweisbaren Einfluß auf eine Jod-Schwefelkohlenstofflösung ist der Zusatz von Thiophen, obwohl der Schwefel in dieser Verbindung thioätherartig gebunden ist. Dieses Unvermögen des Thiophens zu einer katalytischen Wirkung steht im Einklang mit den Ansichten von O. Hinsberg¹⁷ und W. Steinkopf¹⁸ über die mangelnde Reaktionsfähigkeit des Schwefels im Thiophen.

Überraschend ist die vollkommene Unfähigkeit der Disulfide $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Dieselben färben weder violette Jodlösungen um, noch besitzen sie nachweisbares Aktivierungsvermögen und unter den Bedingungen, bei denen $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{S} \cdot \text{J}_4$ leicht entsteht, konnte kein Jodadditionsprodukt des Benzyldisulfids gefaßt werden. Nach der Untersuchung von H. Lecher¹⁹, der eine Lockerung der Schwefelbindung in gewissen Disulfiden und Zerfall derselben in Radikale festgestellt hat, hatten wir eine besondere Wirksamkeit gerade bei Disulfiden auf die Ag-Saccharin-Jodreaktion erwartet.

Als recht wirksame Katalysatoren erwiesen sich die von B. Fetkenheuer²⁰ dargestellten Verbindungen:



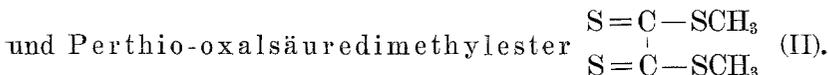
¹⁶ Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 1282.

¹⁷ J. prakt. Chem. [2] 93, 1916, S. 302.

¹⁸ Liebigs Ann. 430, 1922, S. 94.

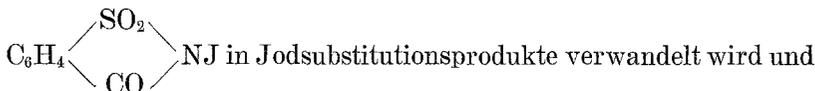
¹⁹ Ber. D. ch. G. 48, 1915, S. 524.

²⁰ Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 2528.



Von I. hat Fetkenheuer ein Tetrabromid beschrieben, demnach ist auch die Existenz einer analogen Jodverbindung wohl sehr wahrscheinlich. Bei der Verwendung der von Fetkenheuer entdeckten Isomeren des Perthiooxalsäure-Dimethylesters (II) ergaben sich keine Unterschiede im Ausmaße der Wirksamkeit; beide Körper sind starke Aktivatoren. Desgleichen konnten wir auch keine Unterschiede in der Wirksamkeit des kürzlich von O. Hinsberg isolierten Iso-Phenylsulfides gegenüber dem Phenylsulfid²¹ feststellen.

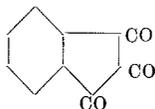
In viel geringerem Ausmaß als die angeführten Schwefelverbindungen vermögen die entsprechenden Sauerstoffhomologen violette Jodlösungen zu aktivieren. Äther löst Jod bekanntlich mit brauner Farbe, und ätherische Jodlösung vermag daher auch mit Ag-Saccharin weitgehend AgJ zu bilden; wird jedoch wenig Äther zu einer Jod-Schwefelkohlenstofflösung zugesetzt, so vermag Äther im Gegensatz zu einer äquivalenten, sehr stark aktivierenden Menge Methylsulfid Jod nicht in nachweisbarem Ausmaß reaktionsfähiger zu machen. Benzyläther aktiviert Jodlösungen gleichfalls viel weniger als Benzylsulfid. Auch der Phenyläther, dessen Phenylgruppen direkt an Sauerstoff gebunden sind, übt keinen merklichen Einfluß auf Jodschwefelkohlenstofflösung aus. Phenyläther scheint daher noch weniger zur Koordination von Jod geeignet zu sein als die beiden sehr schwach aktivierenden Verbindungen Phenylsulfid und Benzyläther. Demnach vermindert sowohl der Ersatz von Schwefel durch Sauerstoff als auch ein Heranrücken der Phenylreste an das nebervalenzbegabte Schwefel- oder Sauerstoffatom die Koordinationsfähigkeit dieser beiden Atome für das Jod. Im Phenetol ist nur eine Phenylgruppe vorhanden, und es war daher zu erwarten, daß es leichter Jod zu koordinieren vermöge als Phenyläther. Doch konnte die Wirksamkeit des Phenetols auf Jodlösungen deshalb nicht quantitativ verfolgt werden, weil es ebenso wie andere Phenolderivate, z. B. Anisol und Salizylsäureester, durch das bei der Umsetzung intermediär gebildete



demnach nicht unverändert bleibt. Über die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit von Jod durch Verbindungen, welche eine Karbonylgruppe enthalten, wurden gleichfalls Versuche angestellt. Azeton, das Jod bekanntlich mit tiefbrauner Farbe löst, erwies sich wegen seiner leichten Jodierbarkeit als unverwend-

²¹ Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 127. Den Herren O. Hinsberg und B. Fetkenheuer sei auch an dieser Stelle für die uns freundlichst zur Verfügung gestellten Verbindungen gedankt.

bar. Zusätze von Azetophenon und Benzophenon zu violetten Jodlösungen waren vollkommen wirkungslos. Als wahrscheinliche Ursache hierfür kann eine Aufhebung der Koordinationsstelle durch Phenylgruppen angenommen werden. Eigenartig ist es, daß



Nin-hydrin oder Triketohydrindon trotz der Anhäufung von Carbonylgruppen eine J- CS_2 -Lösung weder umfärben noch aktivieren kann. Dimethylpyron vermag ebenfalls keinen nennenswerten Einfluß auf die Reaktion von Jod mit Ag-Saccharin in CS_2 und Tetrachlorkohlenstoff unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen auszuüben.

Von den heterozyklischen stickstoffhaltigen Verbindungen erwiesen sich Pyridin und Chinolin als wirksam. Das Aktivierungsvermögen dieser beiden Stoffe wollen wir aber darum nicht mit demjenigen der übrigen Verbindungen vergleichen, weil diese beiden Basen, als Aktivatoren zugesetzt, kleine Mengen Ag-Saccharin in Lösung halten, so daß die untersuchte Reaktion dann nicht mehr ausschließlich im heterogenen System wie in den bisher beschriebenen Fällen erfolgt. Folgende Verbindungen, die sämtlich violette Jodlösungen umfärben, besitzen selbst nach längerer Einwirkung einen Jodverbrauch und ihr Aktivierungsvermögen konnte daher nur rein qualitativ festgestellt werden: Tripropylamin, Tribenzylamin, Dimethylanilin, Tetramethyldiamido-diphenylmethan²², Tetramethyl-diamido-diphenyldisulfid²³ und Benzalazin²⁴.

Die einzige nicht heterozyklische Verbindung mit einer tertiären Amingruppe, deren Aktivierungsvermögen wir quantitativ verfolgen konnten, war das Michlersche Keton. In diesem scheinen die Stickstoffatome die Koordinationsstellen für Jod zu bilden, da die stickstofffreie Verbindung, das Benzophenon, unwirksam ist. Einen eindeutigen Beweis für diese Annahme zu erbringen, mißlang, da das Tetramethyldiamidodiphenylmethan durch Jod oxydiert wird. Starkes Umfärbe- und Aktivierungsvermögen besitzt das N-Phenylbenzaldoxim $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=N-C}_6\text{H}_5$ ²⁵. E. Beckmann hat bereits beobachtet,



daß diese und ähnliche Verbindungen violette Jodlösungen nach Braun umfärben und Jodadditionsverbindungen isoliert. Bei dieser Verbindung läßt sich aber nicht mit Sicherheit entscheiden, ob das Jod am Stickstoff oder Sauerstoff angelagert

²² J. Biehringer, J. prakt. Chem. [2] 54, 1895, S. 240.

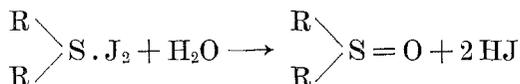
²³ V. Merz und W. Weith, Ber. D. ch. G. 19, 1886, S. 1571.

²⁴ Th. Curtius und Jay, J. prakt. Chem. [2] 39, 1889, S. 44.

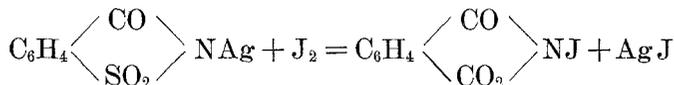
²⁵ Liebigs Ann. 367, 1909, S. 273.

wird. Das Azobenzol vermag Jodlösungen nicht zu aktivieren.

Alle bisher mitgeteilten Ergebnisse betrachten wir als Stütze für die Annahme, daß die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Jods auf seiner koordinativen Bindung beruht. Für diese Annahme spricht auch der Umstand, daß bei der Umsetzung aktiver Jodlösungen mit Ag-Saccharin Nebenreaktionen auszuschließen sind, durch die AgJ gebildet werden könnte. Als solche Nebenreaktionen kämen vor allen Hydrolyse²⁶ von Jodadditionsverbindungen gemäß:



oder Substitution von H-Atomen des Aktivators durch Jod in Betracht, wodurch HJ entstehen würde. Derartige Reaktionen dürfen deshalb ausgeschlossen werden, weil in allen Fällen durchgeführte Blindversuche ergaben, daß auch große Mengen der als Katalysator wirksamen Substanzen unter den Versuchsbedingungen nicht den geringsten Jodverbrauch aufweisen. Vielmehr entspricht die gefundene Jodverarmung beim Schütteln von Ag-Saccharin mit Jod-Lösung in allen Fällen der Menge des gebildeten AgJ, so daß wir in der Bestimmung der unter gleichen Versuchsbedingungen jeweils gebildeten AgJ-Menge eine rein chemische Methode besitzen, auf Grund welcher wir das Ausmaß der Nebenvalenzbetätigung verschiedener Stoffe gegenüber Jod vergleichen können. Die Richtigkeit des bereits in der ersten Mitteilung angenommenen Reaktionsschemas



konnte weiter dadurch wahrscheinlich gemacht werden, da es gelang, bei der Umsetzung von Ag-Saccharin mit ätherischer Jodlösung einen festen Körper zu isolieren, der mit größter Wahrscheinlichkeit ein Homologes der bereits bekannten Verbindungen N-Jodphthalimid²⁷ und N-Jodsuccinimid²⁸ darstellen dürfte, die gleichfalls durch Einwirkung organischer Jodlösung auf die betreffenden Ag-Salze entstehen. Trotz vielfacher Bemühungen gelang es nicht, einen Körper zu fassen, der analysen-

²⁶ Eine derartige Hydrolyse hat E. Fromm (Liebigs Ann. 374, 1910, S. 92, und 396, 1912, S. 75) bei Chlor- und Brom-Additionsprodukten festgestellt; ferner hat A. Hantzsch (Ber. D. ch. G. 40, 1907, S. 1514) den vollkommenen Zerfall des (CH₃)₂.S.Br₂ in Sulfoxyd und HBr durch Leitfähigkeitsmessungen in wässriger Lösung bewiesen. Die Sulfidjodide hingegen zeigen nach Fromm keine Neigung zu hydrolytischer Spaltung oder intramolekularer Umlagerung. G. Patein (loc. cit.) und Th. Zincke (Ber. D. ch. G. 42, 1909, S. 2721) haben gleichfalls größere Beständigkeit der Sulfidjodide festgestellt.

²⁷ Chem. Centr. 1899, I, S. 1260 (Patentbericht).

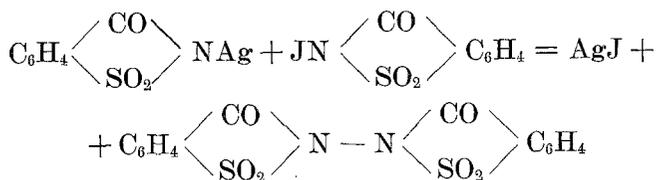
²⁸ N. Bunge, Ann. Supplement 7, 1870, S. 179, und Th. Seliwanow, Ber. D. ch. G. 26, 1893, S. 985.

reines N-Jodsaccharin ist; es konnte jedoch gezeigt werden, daß der von uns erhaltene Körper ebenso wie die beiden Homologen sein Jod an leicht substituierbare Verbindungen abgibt.

Da wir die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Jodlösungen gegenüber Ag-Saccharin fast immer durch Titration des nach der Umsetzung unverbrauchten Jods bestimmten, war es nötig, das Verhalten von N-Jodsaccharin unter den Versuchsbedingungen zu verfolgen. Dabei ergab sich, daß das in dieser Verbindung enthaltene Jod gegenüber As_2O_3 bei Anwesenheit von KJ sich wie die darin enthaltene Menge elementaren Jods verhält. Deshalb kann die Menge des gebildeten AgJ aus der Jodverarmung unter der Voraussetzung errechnet werden, daß ein Mol Ag-Saccharin ein Grammatom Jod zur AgJ-Bildung erfordert. Wir können nach unseren bisherigen Versuchen noch nicht entscheiden, ob und in welche Produkte im Zeitpunkte der Titration das N-Jodsaccharin zerfallen ist oder ob erst das KJ dem N-Jodsaccharin das Jod entzieht; für die Feststellung der Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Jods ist die Frage nach dem Zerfall des Jodsaccharins deshalb nicht von Belang, weil dieser Zerfall die Stöchiometrie der AgJ-Bildung nicht verändert, indem in KJ-Lösung das gesamte im N-Jodsaccharin befindliche Jod freigemacht wird.

Unter Jodabscheidung reagieren mit N-Jodsaccharin auch andere Verbindungen, u. zw. sowohl Aktivatoren als auch nicht aktivierende Substanzen; nach unseren Versuchen haben aber nur jene Stoffe die Eigenschaft, Jodsaccharin in ätherischer Lösung unter Jodbildung zu zersetzen, die Schwefel enthalten; bisher haben wir die bei der Zersetzung des Jodsaccharins entstehenden Verbindungen noch nicht isolieren können. Dieser Umstand kommt jedoch für den Verlauf der AgJ-Bildung nicht in Betracht, weil das Aktivierungsvermögen eines Stoffes und die Reaktionsfähigkeit desselben mit N-Jodsaccharin nicht zusammenhängt.

Es wäre noch die Möglichkeit in Erwägung zu ziehen, daß AgJ teilweise auf folgendem Wege gebildet werden könnte:



Wie unsere Versuche ergaben, ist dies jedoch nicht der Fall.

Die verschiedene Reaktionsfähigkeit, die violette und braune Jodlösungen gegenüber Silber-Saccharin zeigen, tritt auch bei Einwirkung derselben auf Phthalimid-Silber deutlich hervor. Eine violette Jodlösung bewirkt nur minimale Um-

setzung zu AgJ, während eine braune ätherische Jodlösung unter gleichen Bedingungen 44% des Ag-Phthalimids umzusetzen vermag und eine durch Benzylsulfid umgefärbte Jod-Schwefelkohlenstofflösung sogar etwa 90%ige AgJ-Bildung hervorruft.

Weniger charakteristisch ist der Unterschied im Verhalten violetter und brauner Jodlösungen gegenüber Ag-Succinimid. Die katalytische Wirksamkeit von Benzylsulfid zeigt sich aber auch bei der Umsetzung von Succinimid-Silber zu AgJ in ätherischer und CS₂-Jodlösung. Für die AgJ-Bildung aus Ag-Phthalimid wie aus Ag-Succinimid kann offenbar das gleiche Schema angenommen werden, nach welchem die Einwirkung von Jod auf Ag-Saccharin erfolgt.

Soweit aus der Literatur ersichtlich, scheinen die von uns beschriebenen Versuche bisher die einzigen zu sein, aus denen eine verschiedene Reaktionsfähigkeit von verschiedenfarbigen Jodlösungen hervorgeht. Die in der ersten Mitteilung erwähnte Untersuchung von B. M. Margosches und W. Hinner²⁹, wonach sich braune und violette Jodlösungen zu Fetten verschieden verhalten, scheint nach unseren Versuchen auf anderen Ursachen zu beruhen, da die durch Benzylsulfid umgefärbten Jodlösungen gegenüber Fetten sich nicht wie normale braune Jodlösungen, sondern vielmehr wie reine violette Jodlösungen verhalten. Wir glauben, daß die verschiedene Reaktionsfähigkeit des Jods gegenüber Fetten, wie schon Margosches angenommen hat, im Zusammenhang steht mit der je nach dem Solvens verschiedenen Hydrolysierbarkeit des Jods.

Zu erwähnen wäre noch die Feststellung von H. Gautier und G. Charpy³⁰, wonach Bleiamalgam mit violetten Jodlösungen einen grünen Niederschlag von Hg₂J₂ gibt, mit braunen Jodlösungen aber gelbes PbJ₂ bildet. Da aber auch hier benzylsulfidhaltige Jod-Schwefelkohlenstofflösungen sich ebenso wie die benzylsulfidfreien Lösungen verhalten, so handelt es sich offenbar nicht um eine Aktivierung des Jods, sondern lediglich um die größere Löslichkeit des primär gebildeten HgJ₂ in den Lösungsmitteln, die Jod mit brauner Farbe lösen, wie es bereits E. Beckmann und A. Stock³¹ angenommen haben.

Wir versuchten ferner festzustellen, ob bei präparativen Methoden, bei denen ätherische Jodlösungen verwendet werden, nicht ebenfalls Reaktionen vorliegen, deren Zustandekommen bzw. schneller Verlauf der Solvataion des Jods zu verdanken ist. Die experimentelle Prüfung bei der Synthese von Diazetbernsteinsäureester aus Na-azetessigester und Jod, ergab jedoch, daß dieselbe Synthese auch bei Verwendung violetter Jodlösungen durchgeführt werden kann und daß Zusatz von Benzylsulfid den Verlauf dieser Reaktion nicht merkbar zu beeinflussen vermag.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Jod auf Silbersaccharin.

Versuchsbedingungen.

Zur Feststellung des Ausmaßes der Umsetzung von Ag-Saccharin mit Jodlösung zu AgJ wurde folgendes Verfahren eingehalten: In einem trockenen ca. 100 cm³ fassenden, voll-

²⁹ Chem. Centr. 1924, I, S. 2648, und 1924, II, S. 1032.

³⁰ Compt. rend. 110, 1890, S. 183.

³¹ Z. physikal. Chem. 17, 1895, S. 127.

kommen dicht verschließbaren KÖlbehen wird das Jod in möglichst wenig des jeweils verwendeten Solvens aufgelöst. Hierauf wird der Aktivator³² und schließlich Ag-Saccharin hinzugefügt. Der Kolben wird dann bis zur Marke (30 cm³) mit dem Lösungsmittel aufgefüllt, verschlossen und in schräger Lage auf der Schüttelmaschine geschüttelt. (Etwa 120 Hin- und Herbewegungen in der Minute.) Nach Beendigung des Schüttelns wird 0.1 n-As₂O₃ zufließen gelassen und der Inhalt des KÖlbehens mit KJ-Lösung in eine Spitzflasche (Inhalt 400 cm³) gespült. Nun wird noch As₂O₃ hinzugefügt, kräftig umgeschüttelt, bis die Jodfarbe verschwindet und unter Verwendung von Stärke als Indikator mit 0.1 n-Jodlösung zurücktitriert. Aus dem Verbrauch an As₂O₃ wurde die Jodverarmung und dadurch die Menge des gebildeten AgJ berechnet. Alle für die Errechnung erforderlichen Daten sowie Angaben, wieviel Prozent des vorhandenen Ag-Saccharins zu AgJ umgesetzt wurden, sind in den Tabellen enthalten. Die Ergebnisse der durch Maßanalyse gefundenen Werte für die Menge des gebildeten AgJ wurden mehrfach durch gravimetrische Bestimmungen kontrolliert; dieselben erfolgten in der Regel so, daß nach Beendigung des Schüttelns der Bodenkörper abfiltriert und mit dem angewandten Lösungsmittel jodfrei gewaschen wurde³³; hierauf wurde nach Digestion des Rückstandes mit warmer HNO₃ das AgJ isoliert und ausgewogen.

Die von uns bei Zimmertemperatur durchgeführten Schüttelversuche stellen eine milde Art der Einwirkung von Jod auf Ag-Saccharin dar und deshalb kommen die Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Jodlösungen deutlich zum Ausdruck. Die maßanalytische Methode zur Bestimmung der Umsetzung gestattet durch die schnelle und einfache Durchführbarkeit ein großes Versuchsmaterial zu überprüfen.

Von Parallelversuchen konnte von Haus aus nur eine Übereinstimmung in der Größenordnung erwartet werden; es handelt sich ja hier um Reaktionen im heterogenen System, deren Geschwindigkeit bekanntlich von vielen Faktoren abhängig ist, die sehr schwer zu beeinflussen und kaum gleich zu gestalten sind. (Teilchengröße des festen Ag-Saccharins, Diffusionsgeschwindigkeit, Schüttelgeschwindigkeit, Temperatur.) Wie unsere Versuchsergebnisse zeigen, reichen aber auch die von uns eingehaltenen, ziemlich rohen Bedingungen aus, um ein hinreichend eindeutiges Bild von einer Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Jods zu erhalten.

³² Sofern die Wirksamkeit mehrerer Aktivatoren untersucht wurde, gelangten dieselben stets in äquimolaren Mengen zur Anwendung.

³³ Bei Anwendung von CS₂ als Lösungsmittel ist es erforderlich, das bereits jodfreie Produkt auch mit Äther zu waschen, um das in CS₂ unlösliche N-Jodsaccharin in Lösung zu bringen.

Versuche über die Wirksamkeit schwefelhaltiger Verbindungen.
I. Wirksamkeit von Benzylsulfid in verschiedenen Lösungsmitteln.

Daß Benzylsulfid in keinem der angeführten Lösungsmittel Jod verbraucht, wurde in allen Fällen durch Blindversuche festgestellt. Es wurden stets Parallelversuche durchgeführt, bei welchen bei gleicher Konzentration der beteiligten Stoffe und gleicher Schüttelzeit das Jod einerseits in benzylsulfidfreien, andererseits in benzylsulfidhaltigen Lösungen zur Einwirkung auf Ag-Saccharin gelangte.

Violette, inaktive Jodlösungen.
A. Schwefelkohlenstoff (CS₂) (p. a.).

Die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit von Jod in CS₂ durch Zusatz von Benzylsulfid wurde unter Variation der Konzentration aller beteiligten Stoffe sowie der Schüttelzeit überprüft. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen 1—5 enthalten.

Tabelle 1.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	g (C ₇ H ₇) ₂ S	g Ag-Saccharin	cm ³ As ₂ O ₃ zur Rücktitration	g Jod zur AgJ-Bildung	in g	in % des ungesetzten Ag-Sacch.
1	5½ St.	0·0915	0·9144	0·5988	50·42	0·2615	0·4838	99·7
		0·9080	—	0·6016	69·32	0·0290	0·0537	11·00
2	6 St.	0·6379	0·6248	0·5750	30·37	0·2520	0·4662	100
		0·6404	—	0·5753	48·56	0·0241	0·0446	9·5
3	6 St.	0·5977	0·5208	0·5874	27·47	0·2490	0·4606	96·8
		0·6084	—	0·5910	46·50	0·0182	0·0337	7·0

Aus der vorstehenden Tabelle ist zu entnehmen, daß die Verwendung eines Jodüberschusses sowie größerer Mengen Benzylsulfid und lange Schüttelzeit eine quantitative Umsetzung zu AgJ herbeiführt, während reine Jod-CS₂-Lösungen höchstens 11% AgJ bilden. Die nachstehende Tabelle 2 zeigt die Versuchsergebnisse bei geringerer Benzylsulfidmenge und kürzerer Schüttelzeit.

Tabelle 2.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		<i>g</i> Jod	<i>g</i> (C ₇ H ₇) ₃ S	<i>g</i> Ag-Saccharin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rücktitration	<i>g</i> Jod zur AgJ-Bildung	in <i>g</i>	in % des umgesetzten Ag-Sacch.
1	1/2 St.	0·6445	0·4327	0·5874	34·04	0·2125	0·3931	82·6
		0·6355	—	0·5842	49·02	0·0134	0·0248	5·2
2	2 St.	0·6076	0·2268	0·5664	32·25	0·1983	0·3669	80·0
		0·6135	—	0·5860	47·32	0·0129	0·0239	5·0
3	1/2 St.	0·6336	0·2134	0·5814	37·57	0·1567	0·2899	61·6
		6·6330	0·2140	0·5792	37·60	0·1559	0·2884	61·5

Nach Tabelle 2 hängt, wie zu erwarten war, das Ausmaß der Umsetzung von Ag-Saccharin zu AgJ sowohl von der Schüttelzeit als auch von der Konzentration des Aktivators ab. Es entstehen aber bereits auch unter diesen Bedingungen sehr beträchtliche Mengen AgJ. Bei Versuch 3 b wurde vom Bodenkörper abfiltriert, das Jod mit CS₂ vollkommen ausgewaschen und hierauf im Filtrat das unverbrauchte Jod titriert.

Tabelle 3.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		<i>g</i> Jod	<i>g</i> (C ₇ H ₇) ₃ S	<i>g</i> Ag-Saccharin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rücktitration	<i>g</i> Jod zur AgJ-Bildung	in <i>g</i>	in % des umgesetzten Ag-Sacch.
1	1/2 St.	0·3760	0·426	0·5855	15·19	0·1832	0·3389	71·5
		0·3807	—	0·5893	29·37	0·0080	0·0148	3·1
2	1/2 St.	0·3807	0·2168	0·5886	15·97	0·1780	0·3293	69·1
		0·3821	—	0·5897	29·40	0·0090	0·0167	3·5

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse von Versuchen angeführt, bei welchen eine geringere Jodmenge verwendet wurde als bei

den in den Tabellen 1 u. 2 angeführten Versuchen. Das Ausmaß der AgJ-Bildung ist trotzdem sehr beträchtlich.

Aus den in der folgenden Tabelle 4 angeführten Versuchen ist die Wirksamkeit kleiner Mengen Benzylsulfid zu ersehen.

Tabelle 4.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	g (C ₇ H ₇) ₂ S	g Ag-Saccharin	cm ³ As ₂ O ₃ zur Rücktitration	g Jod zur AgJ-Bildung	in g	in % des umgesetzten Ag-Sacch.
1	2 ³ / ₄ St.	0·6565	0·1041	0·6018	38·98	0·1618	0·2993	61·4
		0·6374	—	0·5768	48·97	0·0159	0·0294	6·3
2	2 ¹ / ₂ St.	0·6611	0·0484	0·6653	45·60	0·0824	0·1524	28·0
		0·6884	—	0·6883	53·34	0·0110	0·0203	3·6
3	2 St.	0·5793	0·0237	0·5768	41·92	0·0472	0·0873	18·7
		0·5774	—	0·5752	44·49	0·0127	0·0235	5·0
4	2 St.	0·6330	0·0054	0·5794	49·78	0·0012	0·0022	0·5
		0·6337	—	0·5796	49·86	0·0009	0·0017	0·4

Nach den Ergebnissen der in Tabelle 4 angeführten Versuche darf die Menge des Aktivators nicht beliebig weit herabgesetzt werden, sondern es besteht ein Schwellenwert, unterhalb welchem keine Wirksamkeit des Aktivators nachweisbar ist. Die bei Versuch 3 a verwendete Menge Benzylsulfid war in dem verwendeten Versuchsvolumen die geringste, bei der mit Sicherheit eine Aktivierung des Jods noch festgestellt werden konnte.

Schließlich seien noch die Ergebnisse einiger gravimetrischer Kontrollversuche in Tabelle 5 mitgeteilt.

Daß bei den gravimetrischen Versuchen stets mehr AgJ gefunden wurde, ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß bei der Filtration und beim Waschen des Bodenkörpers der Zutritt von Luftfeuchtigkeit nicht völlig verhindert werden kann. Daß kleine Mengen Wasser einen beschleunigenden Einfluß auf die Reaktion von Ag-Saccharin mit Jod in CS₂ ausüben, wurde bereits in der 1. Mitteilung³⁴ angeführt.

³⁴ Monatsh. Chem. 49, 1923, S. 425, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1923, S. 425.

Tabelle 5.

	1. 45 Min. CS ₂ + (C ₇ H ₇) ₂ S		2. 45 Min. CS ₂ + (C ₇ H ₇) ₂ S		3. 45 Min. CS ₂ ohne Zusatz	
	Titration- versuch	Gravimetr. Versuch	Titration- versuch	Gravimetr. Versuch	Titration- versuch	Gravimetr. Versuch
Eingewogen	0·3199 g Jod	0·3203 g Jod	0·3128 g Jod	0·3148 g Jod	0·3201 g Jod	0·3196 g Jod
	0·2139 g (C ₇ H ₇) ₂ S	0·213 g (C ₇ H ₇) ₂ S	0·1090 g (C ₇ H ₇) ₂ S	0·1096 g (C ₇ H ₇) ₂ S	—	—
	0·2912 g Ag-Sacch.	0·2916 g Ag-Sacch.	0·2820 g Ag-Sacch.	0·2832 g Ag-Sacch.	0·2895 g Ag-Sacch.	0·2899 g Ag-Sacch.
Verbraucht	16·47 cm ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	—	16·52 cm ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	—	24·88 cm ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	—
	0·1109 g Jod zur AgJ- Bildung	—	0·1031 g Jod zur AgJ- Bildung	—	0·0043 g Jod zur AgJ- Bildung	—
Gebildetes AgJ	Berechnet: 0·2052 g AgJ	Auswaage: 0·2222 g AgJ	Berechnet: 0·1907 g AgJ	Auswaage: 0·2090 g AgJ	Berechnet: 0·0080 g AgJ	Auswaage: 0·0120 g AgJ
	Um- gesetzt: 87·0 % des Ag-Sacch.	Um- gesetzt: 94·1 % des Ag-Sacch.	Um- gesetzt: 83·5 % des Ag-Sacch.	Um- gesetzt: 91·1 % des Ag-Sacch.	Um- gesetzt: 3·4 % des Ag-Sacch.	Um- gesetzt: 5·1 % des Ag-Sacch.

B. Tetrachlorkohlenstoff (CCl₄).

Bei Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel konnten wegen der geringen Löslichkeit nur kleine Men-

Tabelle 6.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	g (C ₇ H ₇) ₂ S	g Ag-Sac- charin	cm ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	g Jod zur AgJ- Bildung	in g	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1	1½ St.	0·1872	0·1184	0·2905	7·98	0·0859	0·1589	67·5
		0·1780	—	0·2798	13·86	0·0021	0·0039	1·7

gen Jod eingewogen werden. Die vorstehenden Versuche der Tabelle 6 zeigen, daß CCl_4 wie CS_2 ein inaktives Lösungsmittel ist. Zusatz von Benzylsulfid zur Jod- CCl_4 -Lösung bewirkt Farbenwechsel nach Braun und wesentliche Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Jods.

C. Perchloräthylen ($\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$).

Perchloräthylen stellt ein gutes Solvens für Jod dar; die violette inaktive Jodlösung in C_2Cl_4 wird durch Benzylsulfid stark umgefärbt und hiedurch auch die Reaktionsfähigkeit des Jods weitgehend erhöht, wie nachstehende Tabelle 7 zeigt.

Tabelle 7.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	g Benzylsulfid.	g Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	g Jod zur AgJ-Bildung	in g	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	$\frac{1}{2}$ St.	0·6334	—	0·5792	48·44	0·0186	0·0344	7·3
2	$\frac{1}{2}$ St.	0·6326	0·2262	0·5814	34·75	0·1915	0·3542	75·2
		0·6310	—	0·5808	48·08	0·0208	0·0385	8·2
3	$\frac{1}{2}$ St.	0·6310	0·224	0·5800	35·55	0·1798	0·3326	70·8
		0·6312	—	0·5802	48·29	0·0183	0·0339	7·2

D. Trichloräthylen ($\text{CCl}_2=\text{CHCl}$).

Ebenso wie CS_2 , CCl_4 und $\text{CCl}_2:\text{CCl}_2$ ist die Jodlösung in $\text{CCl}_2:\text{CHCl}$ violett und inaktiv gegenüber Ag-Saccharin; da Jod in Trichloräthylen ziemlich schwer löslich ist, wurden bei den in der folgenden Tabelle 8 beschriebenen Versuchen je 40 cm^3 dieses Lösungsmittels verwendet.

Tabelle 8.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	g $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{S}$	g Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	g Jod für AgJ-Bildung	in g	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	1 St.	0·6382	0·2148	0·5804	34·25	0·2035	0·3765	80·1
		0·6354	—	0·5800	50·06	0	0	0·0

Violette, zum Teil aktive Jodlösungen.

E. Azetylendichlorid ($\text{CHCl}=\text{CHCl}$).

Wird etwa 0.6 g Jod in 30 cm^3 Azetylendichlorid eingetragen, so löst es sich zunächst nur teilweise, wobei die Lösung eine violette Farbe annimmt. Bei dem zur vollkommenen Auflösung dieser Jodmenge erforderlichen längeren Stehen tritt Braunfärbung auf. Offenbar handelt es sich hier um eine langsame Bildung der für braune Jodlösungen charakteristischen Solvate. Wird in eine solche braune Lösung von Jod in Azetylendichlorid Ag-Saccharin suspendiert und geschüttelt, so erfolgt nahezu momentan Umfärbung nach Violett. Vermutlich ist die Geschwindigkeit der AgJ-Bildung aus Ag-Saccharin und dem Jodsolvat weitaus größer als die Geschwindigkeit der Solvatbildung. Die Tatsache, daß in Azetylendichlorid braune Jodsolvate auftreten, steht im Einklang damit, daß solche Lösungen mit Ag-Saccharin beträchtliche Mengen AgJ bilden können. Wird Benzylsulfid zu einer Lösung von Jod in Azetylendichlorid hinzugefügt, so verstärkt sich die Braunfärbung und es erfolgt quantitative AgJ-Bildung.

Tabelle 9.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	g $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{S}$	g Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rücktitration	g Jod für AgJ-Bildung	in g	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	1 St.	0.6380	—	0.5550	43.60	0.0847	0.1567	34.9
2	1 St.	0.6358	0.2154	0.5478	31.18	0.2401	0.4442	100.0
		0.6366	—	0.5570	43.62	0.0830	0.1536	34.0

F. Chloroform (CHCl_3).

Chloroform löst Jod mit violetter Farbe; eine Jod-Chloroformlösung setzt aber Ag-Saccharin viel weitgehender zu AgJ um als eine Jod- CS_2 -Lösung (vgl. I. Mitteilung). Der umfärbende und aktivierende Einfluß von Benzylsulfid zeigt sich aber auch hier sehr deutlich. Dies geht aus Tabelle 10 hervor.

Tabelle 10.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		<i>g</i> Jod	<i>g</i> (C ₇ H ₇) ₂ S	<i>g</i> Ag-Saccharin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	<i>g</i> Jod für Ag J- Bildung	in <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1	¾ St.	0·3782	0·1247	0·5816	9·72	0·2548	0·4714	100
		0·3656	—	0·5807	25·71	0·0393	0·0727	15·5
2	½ St.	0·3414	0·1148	0·5418	10·15	0·2126	0·3933	90·2
		0·3345	—	0·5352	23·01	0·0424	0·0784	18·1

Bei den Versuchen der folgenden Tabelle 11 wurden größere Jodmengen auf Ag-Saccharin in CHCl₃ ohne Aktivator einwirken gelassen; wegen der Schwerlöslichkeit von Jod in Chloroform war es aber erforderlich, je 60 cm³ CHCl₃ zu verwenden.

Tabelle 11.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		<i>g</i> Jod	<i>g</i> (C ₇ H ₇) ₂ S	<i>g</i> Ag-Saccharin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	<i>g</i> Jod für Ag J- Bildung	in <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1	¾ St.	0·4612	—	0·2891	33·94	0·0304	0·0562	24·0
		0·4392	—	0·2742	31·96	0·0336	0·0621	28·0

G. Toluol (C₆H₅CH₃).

Wir untersuchten zunächst das Toluol purum und erhielten folgende Resultate.

Tabelle 12.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		<i>g</i> Jod	<i>g</i> (C ₇ H ₇) ₂ S	<i>g</i> Ag-Saccharin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	<i>g</i> Jod für Ag J- Bildung	in <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1	2 St.	0·3878	0·2196	0·2858	20·70	0·1253	0·2318	100
		0·3872	—	0·2872	20·60	0·1260	0·2331	100
2	½ St.	0·3874	—	0·2880	23·57	0·0882	0·1632	69·9

Demnach erfolgt in Toluol purum bei einer Schüttelzeit von zwei Stunden mit und ohne Zusatz von Benzylsulfid bereits quantitative Umsetzung zu AgJ. Die Lösung von Jod im Toluol purum hatte eine rotbraune Mischfarbe, während sie nach Zusatz von Benzylsulfid tiefbraun wurde. Die enorme Reaktionsfähigkeit der Lösung von Jod in Toluol purum ist aber lediglich auf die Anwesenheit von Verunreinigungen zurückzuführen, denn Versuche mit Toluol p. a. (Kahlbaum, schwefelfrei) ergaben ganz andere Resultate (Tabelle 13); es ist demnach bei Versuchen über die Reaktionsfähigkeit von Jod in organischen Lösungsmitteln auf die Reinheit derselben zu achten, da sonst bei der Anwesenheit von gegenüber Jod koordinationsfähigen Verunreinigungen Irrtümer entstehen können.

Tabelle 13.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	g (C ₇ H ₇) ₂ S	g Ag-Saccharin	cm ³ As ₂ O ₃ zur Rücktitration	g Jod für AgJ-Bildung	in g	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	½ St.	0·3892	—	0·2872	28·35	0·0294	0·0544	23·4
		0·3874	—	0·2874	28·34	0·0277	0·0512	22·0
2	35 Min.	0·3856	0·125	0·5803	18·12	0·1556	0·2879	61·25
		0·3844	—	0·5813	28·96	0·0169	0·0313	6·6
3	½ St.	0·3852	0·2243	0·2883	22·06	0·1052	0·1946	83·35
4	2 St.	0·3846	0·2463	0·2872	21·35	0·1099	0·2033	87·4
		0·3871	—	0·2896	27·66	0·0360	0·0666	28·4

Die Lösungen von Jod in Toluol sind fast rein violett gefärbt; bei längerem Schütteln und bei großen Jodkonzentrationen erfolgt auch in Toluol p. a. recht beträchtliche Umsetzung zu AgJ (vgl. 1, 2, 4 der Tabelle 13). Zusatz von Benzylsulfid zur Jodlösung in Toluol bewirkt tiefgehende Umfärbung nach Braun und weitgehende Vermehrung des gebildeten AgJ.

Braune Jodlösungen.

H. Äther (absolut) (C₂H₅)₂O.

Die braunen ätherischen Jodlösungen vermögen naturgemäß recht beträchtliche Mengen AgJ zu bilden, erreichen aber den-

noch lange nicht die Reaktionsfähigkeit von Jod-Schwefelkohlenstofflösungen, die durch Benzylsulfid aktiviert sind: Dies geht aus der folgenden Tabelle 14 hervor.

Tabelle 14.

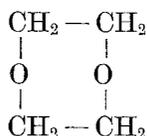
Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ		
		Solvens	<i>g</i> Jod	<i>g</i> (C ₇ H ₇) ₂ S	<i>g</i> Ag-Saccharin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rücktitration	<i>g</i> Jod für AgJ- Bildung	in <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1	1 St.	CS ₂	0·3889	0·2206	0·5751	15·42	0·1932	0·3574	76·7
		Äther	0·3896	—	0·5734	22·42	0·1050	0·1942	41·8
2	1 St.	CS ₂	0·3903	0·2302	0·5714	15·21	0·1973	0·3650	78·9
		Äther	0·3922	—	0·5765	22·36	0·1084	0·2005	42·9

Obwohl die braunen ätherischen Jodlösungen gegenüber Silbersaccharin recht wirksam sind, gelingt es analog wie bei den Jodlösungen in Toluol, Chloroform und Azetylendichlorid auch die Reaktionsfähigkeit von Jod in ätherischer Lösung durch Zusatz von Benzylsulfid weitestgehend zu erhöhen (Tabelle 15).

Tabelle 15.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		<i>g</i> Jod	<i>g</i> (C ₇ H ₇) ₂ S	<i>g</i> Ag-Saccharin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rücktitration	<i>g</i> Jod für AgJ- Bildung	in <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1	35 Min.	0·6370	0·2186	0·5780	34·19	0·2030	0·3755	80·2
		0·6371	—	0·5786	43·64	0·0832	0·1539	32·8
2	1 St.	0·6366	—	0·5808	43·22	0·0880	0·1628	34·6

J. Dioxan.



(Vergleich der Wirksamkeit einer Jodlösung in Dioxan mit einer Jod-CS₂-Lösung.)

Tabelle 16.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes Ag J	
		Solvens	<i>g</i> Jod	<i>g</i> Ag-Saccharin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	<i>g</i> Jod zur Ag J- Bildung	in <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1	1 St.	30 <i>cm</i> ³ Dioxan	0·6349	0·5830	40·47	0·1212	0·2242	47·5
		30 <i>cm</i> ³ CS ₂	0·6334	0·5810	49·86	0·0006	0·0011	0·2

Aus dem Ergebnis der in Tabelle 16 angeführten Schüttelversuche ergibt sich, daß die braune Jodlösung in Dioxan recht wirksam gegenüber Ag-Saccharin ist.

II. Wirksamkeit von Phenylsulfid (und Iso-Phenylsulfid).

(Vergleich mit der Wirksamkeit von Benzylsulfid.)

Als Lösungsmittel wurde zu diesen und zu allen übrigen in den folgenden Tabellen beschriebenen Versuchen, falls nicht ausdrücklich anders bemerkt, 30 *cm*³ CS₂ (p. a.) verwendet.

Tabelle 17.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes Ag J	
		<i>g</i> Jod	<i>g</i> Akti- vator	<i>g</i> Ag-Sac- charin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	<i>g</i> Jod zur Ag J- Bildung	in <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1	1 St.	0·6344	0·186 Phenyl- sulfid	0·5798	46·96	0·0384	0·0710	15·1
		0·6348	0·187 Iso-Phe- nylsulfid	0·5804	48·28	0·0221	0·0409	8·7
2	1½ St.	0·4981	— keinAkt.	0·5734	38·41	0·0106	0·0196	4·2
		0·4997	0·191 Phenyl- sulfid	0·5765	35·79	0·0455	0·0842	18·0
		0·5014	0·2246 Benzyl- sulfid	0·5782	24·05	0·1961	0·3628	77·5

Infolge der Nachbarschaft der Phenylgruppen besitzt das Schwefelatom im Phenylsulfid fast keine Koordinationsfähigkeit für Jod. Es färbt die CS₂-Jodlösung nicht sichtbar um und vermag im Gegensatz zu Benzylsulfid dieselbe nur unwesentlich zu aktivieren. Das Iso-Phenylsulfid unterscheidet sich in seinem Verhalten zur Jod-CS₂-Lösung nicht wesentlich vom Phenylsulfid. (Versuch 1 der Tabelle 17.)

III. Wirksamkeit von Benzyl-Phenylsulfid, C₆H₅·CH₂·S·C₆H₅.

(Vergleich mit der Wirksamkeit von Benzylsulfid.)

Der Zusatz von Benzyl-Phenylsulfid bewirkt eine zwar schwache, aber immerhin merkliche Umfärbung der Jodschwefelkohlenstofflösung nach Braun. Beim Eintragen von Ag-Saccharin nimmt die Jod-CS₂-Lösung, welche Benzyl-Phenylsulfid gelöst enthält, bald wieder die normale violette Farbe der Jod-CS₂-Lösung an; diese Erscheinung glauben wir darauf zurückführen zu dürfen, daß das in solvatisierter Form vorhandene Jod vom Silber-Saccharin schnell zur AgJ-Bildung verbraucht wird. Auch bei Versuchen, bei denen Benzylsulfid als Aktivator fungierte, konnte mitunter nach dem Schütteln Wiederkehr des violetten bzw. roten Farbtones beobachtet werden, wofür wir die gleiche Ursache annehmen.

Tabelle 18.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		g Jod	g Aktivator	g Ag-Saccharin	cm ³ As ₂ O ₃ zur Rücktitration	g Jod zur AgJ-Bildung	in g	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	1 St.	0·6324	—	0·5800	49·05	0·0098	0·0181	3·9
		0·6360	0·200 C ₆ H ₅ ·S· ·C ₇ H ₇	0·5814	43·97	0·0779	0·1441	30·6
2	1 St.	0·6360	0·201 C ₆ H ₅ ·S· ·C ₇ H ₇	0·5808	42·56	0·0958	0·1772	37·7
		0·6357	0·201 C ₆ H ₅ ·S· ·C ₇ H ₇	0·5800	42·21	0·999	0·1848	39·3
3	3/4 St.	0·6410	0·1980 C ₆ H ₅ ·S· ·C ₇ H ₇	0·5802	44·50	0·0762	0·1410	30·0
		0·6418	0·2124 C ₇ H ₇ ·S· ·C ₇ H ₇	0·5805	34·19	0·2079	0·3846	81·8

Die Versuchsergebnisse der Tabelle 18 besagen, daß Zusatz von Phenylbenzylsulfid das in CS₂ gelöste Jod aktiviert, jedoch in einem weit geringeren Ausmaß als Benzylsulfid.

IV. Vergleich der Wirksamkeit von $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_5$ und $C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_5$.

Tabelle 19.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes Ag J	
		g Jod	g Akti- vator	g Ag-Sac- charin	cm ³ AssO ₃ zur Rück- titration	g Jod zur AgJ- Bildung	in g	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1	3/4 St.	0·6349	0·1869 C ₆ H ₅ ·S· ·C ₆ H ₅	0·5811	47·27	0·0349	0·0646	13·7
		0·6342	0·1996 C ₆ H ₅ ·S· ·C ₇ H ₇	0·5800	43·66	0·0801	0·1482	31·5
		0·6361	0·2145 C ₇ H ₇ ·S· ·C ₇ H ₇	0·5791	33·73	0·2080	0·3848	82·0
2	1 St.	0·6390	0·187 C ₆ H ₅ ·S· ·C ₆ H ₅	0·5808	47·17	0·0403	0·0746	15·8
		0·6390	0·2025 C ₆ H ₅ ·S· ·C ₇ H ₇	0·5784	43·09	0·0921	0·1704	36·4
		0·6380	0·219 C ₇ H ₇ ·S· ·C ₇ H ₇	0·579	34·35	0·2020	0·3737	79·7

Aus Tabelle 19 geht deutlich hervor, daß Benzyl-Phenylsulfid ebenso wie in seiner Konstitution auch in seinem Verhalten gegenüber Jod-CS₂-Lösung eine mittlere Stellung zwischen Phenylsulfid und Benzylsulfid einnimmt.

V. Wirksamkeit von Triphenylmethyl-Phenylsulfid, $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot S \cdot C_6H_5$.

Diese Verbindung wurde nach E. von Meyer³⁵ und P. Fischer aus Triphenyl-Chlormethan und Thiophenol dargestellt.

Beim Eintragen der CS₂-Lösung von Triphenylmethyl-Phenylsulfid in die Jod-CS₂-Lösung fiel sofort das Jodadditionsprodukt dieses Sulfids in dunkelbraunen, fast schwarzen Kristallen aus und die überstehende Flüssigkeit färbte sich bräunlich. Nach einstündigem Schütteln mit Ag-Saccharin war das gesamte Jodadditionsprodukt verschwunden und die über dem Bodenkörper befindliche Lösung wieder rein violett. Es liegt demnach dieselbe Erscheinung vor, wie sie bei den Versuchen mit Benzyl-Phenylsulfid beobachtet wurde. Dieser schnelle Jodentzug durch Silber-Saccharin ist besonders bemerkenswert, weil das Polyjodidjod erst durch Azeton abtrennbar ist. (Siehe Seite 38.)

³⁵ J. prakt. Chem. [2] 82, 1910, S. 524.

Tabelle 20.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		<i>g</i> Jod	<i>g</i> (C ₆ H ₅) ₂ C.S. ₂ C ₆ H ₅	<i>g</i> Ag-Sac- charin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	<i>g</i> Jod zur AgJ- Bildung	in <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1	1 St.	0·6359	0·353	0·5820	40·33	0·1240	0·2294	48·7
2	1 St.	0·6367	0·353	0·5827	40·62	0·1211	0·2240	47·5

Aus den Ergebnissen der obenstehenden Tabelle 20 ergibt sich, daß Triphenylmethyl-Phenylsulfid ein recht wirksamer Aktivator ist. Der Vergleich mit den Tabellen 18 u. 19 zeigt, daß diese Verbindung die Reaktionsfähigkeit des Jods in CS₂-Lösung noch stärker erhöht als äquivalente Mengen Benzylphenylsulfid.

VI. Versuche über die Wirksamkeit von Methyl- und Äthylsulfid.

Diese beiden Verbindungen bewirken starke Umfärbung und Aktivierung der Jod-CS₂-Lösung.

a) Äthylsulfid.

(Vergleich seiner Wirksamkeit mit Benzylsulfid.)

Tabelle 21.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		<i>g</i> Jod	<i>g</i> Akti- vator	<i>g</i> Ag-Sac- charin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	<i>g</i> Jod zur AgJ- Bildung	in <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1	1 St.	0·6338	0·090 Äthyl- sulfid	0·5803	34·90	0·1909	0·3532	75·1 ₅
		0·6343	0·090 Äthyl- sulfid					
2	1 St.	0·6347	0·2132 Benzyl- sulfid	0·5794	34·22	0·2004	0·3707	79·0

Äthylsulfid erhöht die Reaktionsfähigkeit der Jod-CS₂-Lösung gegenüber Ag-Saccharin weitgehend, übertrifft aber nicht das Benzylsulfid an Wirksamkeit. Daraus glauben wir folgern zu können, daß die durch die CH₂-Gruppe vom Schwefel entfernten Phenylreste die Bindefähigkeit des Schwefels für Jod nicht verringern.

b) Methylsulfid.

(Vergleich der Wirksamkeit mit Äther.)

Die folgende Tabelle 22 zeigt das Aktivierungsvermögen verschiedener Mengen Methylsulfid gegenüber Jod- CS_2 -Lösung.

Tabelle 22.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes Ag J	
		<i>g</i> Jod	<i>g</i> (CH_3) ₂ S	<i>g</i> Ag-Saccharin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	<i>g</i> Jod zur AgJ- Bildung	in <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1	1 St.	0·6348	0·080	0·5803	45·45	0·0580	0·1073	22·8
		0·6348	0·081	0·5834	45·18	0·0614	0·1136	24·0
2	1 St.	0·6379	0·150	0·5798	40·81	0·1200	0·2220	47·3
3	1 St.	0·6360	0·220	0·580	34·11	0·2031	0·3757	80·0

Auch nach dem Eintragen sehr kleiner Mengen Methylsulfid (Versuche 1 der Tabelle 22), tritt deutliche Umfärbung nach Braun auf. Nach dem Schütteln besitzt die Jod- CS_2 -Lösung auch bei Verwendung von Methylsulfid als Aktivator die rotbraune Mischfarbe. Da Methylsulfid bekanntlich einen sehr niedrigen Siedepunkt besitzt, kann angenommen werden, daß sich diese Substanz während des Versuches teilweise verflüchtigt hat. Die bei den Versuchen der Tabelle 22 erzielten Umsetzungen entsprechen daher nicht dem Aktivierungsvermögen der eingewogenen Mengen Methylsulfid, sondern sind kleiner. Aus diesem Grunde ist die Wirksamkeit von Methylsulfid nicht mit dem Aktivierungsvermögen äquivalenter Mengen anderer nicht flüchtiger Katalysatoren vergleichbar. In der folgenden Tabelle 23

Tabelle 23.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes Ag J	
		<i>g</i> Jod	<i>g</i> Akti- vator	<i>g</i> Ag-Saccharin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	<i>g</i> Jod zur AgJ- Bildung	in <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1	1 St.	0·6345	0·25 (CH_3) ₂ S	0·5817	31·73	0·2318	0·4288	91·0
		0·6358	0·28 (C_2H_5) ₂ O	0·5822	48·71	0·0175	0·0324	6·9

wird die von zugesetztem Methylsulfid erzielte Aktivierung mit der von äquivalenten Mengen des ungefähr gleichflüchtigen Äthyläthers bewirkten Reaktionserhöhung verglichen. Kp. von $(\text{CH}_3)_2\text{S} = 38^\circ$, Kp. von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} = 35^\circ$.

Aus dem Vergleich der beiden von den gleichen Fehlerquellen beeinflussten Resultate der Tabelle 23 ergibt sich, daß das S-Atom des Methylsulfids viel mehr zur Koordination von Jod neigt als das O-Atom des Äthyläthers.

VII. Versuche über die Wirksamkeit von Thiophen.

Tabelle 24.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes Ag J	
		<i>g</i> Jod	<i>g</i> Thio- phen	<i>g</i> Ag-Sac- charin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	<i>g</i> Jod zur AgJ- Bildung	in <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1	1 St.	0·6320	0·1550	0·5752	47·64	0·0274	0·0507	10·9
2	1 St.	0·6340	0·0880	0·5771	47·98	0·0250	0·0463	9·9
		0·6358	—	0·5802	49·65	0·0057	0·0105	2·2

Thiophen, das Jod zwar mit rotbrauner Farbe löst, vermag, in den angegebenen Mengen zu einer Jod-CS₂-Lösung hinzugefügt, letztere nicht sichtbar umzufärben und erhöht deren Reaktionsfähigkeit nur ganz unwesentlich.

VIII. Versuche über die Wirksamkeit von Disulfiden.

(Vergleich mit den entsprechenden Monosulfiden.)

Untersucht wurden:

Benzylidisulfid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und Phenylidisulfid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Das Benzylidisulfid wurde nach E. Fromm³⁶ und Ph. Schmoldt aus Benzalchlorid und NaSH dargestellt, das Phenylidisulfid nach R. Otto³⁷ durch Oxydation von Thiophenol mit HNO₃ erhalten. Diese Disulfide bewirken weder Umfärbung noch nennenswerte Aktivierung einer Jod-CS₂-Lösung. In der folgenden Tabelle 25 wird die Wirksamkeit von Jod in einer Schwefelkohlenstofflösung ohne Zusatz mit Jod-CS₂-Lösungen verglichen, die Benzylidisulfid bzw. Benzylsulfid gelöst enthalten.

³⁶ Ber. D. ch. G. 40, 1907, S. 2870.

³⁷ Liebigs Ann. 143, 1867, S. 213.

Tabelle 25.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		<i>g</i> Jod	<i>g</i> Zusatz	<i>g</i> Ag-Saccharin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	<i>g</i> Jod zur AgJ- Bildung	in <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1	½ St.	0·6339	—	0·5806	49·56	0·0049	0·0091	1·9
		0·6340	0·2561 C ₇ H ₇ .S. .S.C ₇ H ₇	0·5809	48·53	0·0181	0·0335	7·1
		0·6338	0·2276 C ₇ H ₇ .S. .C ₇ H ₇	0·5809	36·21	0·1742	0·3223	68·5
2	½ St.	0·6354	0·9845 C ₇ H ₇ .S. .S.C ₇ H ₇	0·5770	48·63	0·0182	0·0337	7·2
		0·6368	0·855 C ₇ H ₇ .S. .C ₇ H ₇	0·5795	35·89	0·1813	0·3354	71·5

Versuch 2 obenstehender Tabelle zeigt, daß auch eine größere Menge Benzyldisulfid die Reaktionsfähigkeit einer Jod-CS₂-Lösung nicht beeinflusst.

In der folgenden Tabelle 26 sind Versuche über die Wirksamkeit von Phenyldisulfid und Phenylsulfid enthalten.

Tabelle 26.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		<i>g</i> Jod	<i>g</i> Zusatz	<i>g</i> Ag-Saccharin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	<i>g</i> Jod zur AgJ- Bildung	in <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1	1 St.	0·6362	—	0·5811	49·79	0·0043	0·0080	1·7%
		0·6356	0·2206 C ₆ H ₅ .S. .S.C ₆ H ₅	0·5793	48·88	0·0152	0·0281	6·0%
2	1 St.	0·6352	0·2181 C ₅ H ₅ .S. .S.C ₆ H ₅	0·5819	48·98	0·0135	0·0250	5·25%
		0·6335	0·185 C ₆ H ₅ .S. .C ₆ H ₅	0·5821	47·44	0·0330	0·0610	12·9%

Aus Tabelle 26 ersieht man, daß Phenyldisulfid die Jod- CS_2 -Lösung noch weniger beeinflusst als die beiden schwach wirksamen Stoffe Phenylsulfid und Benzylsulfid.

IX. Wirksamkeit von Tetramethyl-Tetra-Thioäthylen.

(Vergleich seiner Wirksamkeit mit Benzylsulfid.)

Tetramethyl-Tetra-Thioäthylen färbt, in der angewandten Menge zu einer Jod- CS_2 -Lösung hinzugefügt, letztere tiefbraun.

Tabelle 27.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes Ag J	
		<i>g</i> Jod	<i>g</i> Aktivator	<i>g</i> Ag-Saccharin	cm^3 As_2O_3 zur Rück- titration	<i>g</i> Jod zur Ag J- Bildung	in <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1	1¼ St.	0·2998	—	0·1728	23·67	0	0	0
		0·3070	0·1850 $\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{S} \\ \text{CH}_3\text{S} > \text{C} = \\ = \text{C} < \begin{array}{l} \text{S CH}_3 \\ \text{S CH}_3 \end{array} \end{array}$	0·1728	20·85	0·0424	0·0784	56·1
2	1¼ St.	0·2975	0·190 $\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{S} \\ \text{CH}_3\text{S} > \text{C} = \\ = \text{C} < \begin{array}{l} \text{S CH}_3 \\ \text{S CH}_3 \end{array} \end{array}$	0·3475	17·09	0·0806	0·1491	53·0
		0·3000	0·2135 $\text{C}_7\text{H}_7\text{S} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$	0·3502	12·95	0·1357	0·2510	88·5

Tetramethyl-Tetra-Thioäthylen vermag die Jodlösung recht stark zu aktivieren. Der Zusatz von dieser Verbindung zur Jod- CS_2 -Lösung ist jedoch weniger wirksam als die etwa äquimolekulare Menge Benzylsulfid, obwohl im Tetramethyl-Tetra-Thioäthylen vier Schwefelatome enthalten sind.

Unter Verwendung von Tetramethyl-Tetra-Thioäthylen als Aktivator wurde folgender Versuch angestellt, um über die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes Auskunft zu gewinnen. 1·1 *g* Jod wurden in CS_2 p. a. aufgelöst und ½ *g* Tetramethyl-Tetra-Thioäthylen hinzugefügt. In diese braune Lösung wurden noch 0·8 *g* Ag-Saccharin eingetragen und eine Stunde bei Feuchtigkeitsabschluß unter Rückflußkühlung gekocht. Nach zwanzigstündigem Stehen wurde der Bodenkörper abfiltriert und mit CS_2 jodfrei gewaschen. Um das in CS_2 unlösliche N-Jodsaccharin aus dem Reaktionsprodukt zu entfernen, wurde der jodfreie Körper mit absolutem Äther gekocht und gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde derselbe analysiert.

Ag-Bestimmung. (Zersetzung mit Schwefelammon, Auflösung des gebildeten Ag_2S in HNO_3 , Fällung und Wägung als AgCl .)

Einwaage: 0·2389 g Substanz

Auswaage: 0·1359 g AgCl.

Gefunden: 42·65 % Ag.

Jodbestimmung (Carius).

Einwaage: 0·1289 g

Auswaage: 0·1200 g AgJ.

Gefunden: 50·32 % J.

Demnach auf die Einwaage berechnet 93·08% AgJ.

X. Wirksamkeit der beiden isomeren Perthiooxalsäuredimethylester.

Die beiden isomeren Verbindungen wurden uns von Herrn Fetkenheuer in schmelzpunktreiner Form zur Verfügung gestellt; sie sind gegenüber in CS_2 gelöstem Jod beständig. Die Umfärbung von CS_2 -Jodlösung durch diese Verbindungen ist darum weniger charakteristisch, weil sich dieselben in reinem CS_2 mit gelber Farbe lösen. Das Aktivierungsvermögen der beiden isomeren Perthiooxalsäuredimethylester ist sehr beträchtlich. Zur Feststellung des Ausmaßes der AgJ-Bildung mußte die Rücktitration des unverbrauchten Jods nach Filtration über Glaswolle im Filtrat vorgenommen werden, da Ag-Saccharin und Perthiooxalsäuredimethylester in wässriger Lösung unter Ag_2S -Bildung miteinander reagieren.

Tabelle 28.

Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
	g Jod	g CS.SCH ₃ CS.SCH ₃	g Ag-Saccharin	cm ³ As ₂ O ₃ zur Rücktitration	g Jod zur AgJ-Bildung	in g	in % des angewandten Ag-Saccharins
1/2 Stunde	0·6368	0	0·5812	49·55	0·0079	0·0146	3·1
	0·6362	0·1892 Fp.:100° ³⁰	0·5822	31·86	0·2318	0·4288	90·9
	0·6365	0·1884 Fp.:79° ⁹⁰	0·5812	32·61	0·2226	0·4118	87·5

Die beiden von Fetkenheuer gefundenen Formen des CS.SCH_3 sind demnach gute Aktivatoren; in ihrer Wirksamkeit unterscheiden sie sich untereinander nur unwesentlich.

Versuche über die Wirksamkeit sauerstoffhaltiger Verbindungen.
I. Benzyläther.

(Vergleich seiner Wirksamkeit mit Benzylsulfid.)

 Benzyläther ruft in den angewandten Mengenverhältnissen keine sichtbare Umfärbung der Jod-CS₂-Lösung hervor.

Tabelle 29.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		<i>g</i> Jod	<i>g</i> Zusatz	<i>g</i> Ag-Saccharin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	<i>g</i> Jod zur Ag J- Bildung	in <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1	1 St.	0·4980	—	0·5730	38·32	0·0116	0·0214	4·6
		0·5086	0·4000 C ₇ H ₇) ₂ O	0·5801	38·07	0·0254	0·0470	10·0
		0·5064	0·4235 C ₇ H ₇ ·S· ·C ₇ H ₇	0·5801	27·08	0·1627	0·3010	64·1
2	1 St.	0·4990	—	0·5749	38·62	0·0088	0·0163	3·5
		0·4996	0·4014 C ₇ H ₇ ·O· ·C ₇ H ₇	0·5762	36·93	0·0309	0·0572	12·2
		0·5007	0·4334 C ₇ H ₇ ·S· ·C ₇ H ₇	0·5758	27·47	0·1521	0·2814	60·3
3	1½ St.	0·5102	0·3970 C ₇ H ₇ ·O· ·C ₇ H ₇	0·5804	37·24	0·0376	0·0696	14·8
		0·5084	0·4200 C ₇ H ₇ ·S· ·C ₇ H ₇	0·582	23·81	0·2062	0·3815	80·9

Die aufgefundenen Unterschiede in der Wirksamkeit von Benzylsulfid und Benzyläther gegenüber Ag-Saccharin und Jod sind außerordentlich weitgehende.

II. Versuche über die Wirksamkeit von Phenyläther.

 Während Benzyläther eine immerhin noch nachweisbare Erhöhung der Reaktionsfähigkeit einer Jod-CS₂-Lösung gegenüber Ag-Saccharin hervorruft, ist Phenyläther sowohl in bezug auf Umfärbung als auf Aktivierung einer violetten Jodlösung vollkommen unwirksam.

Tabelle 30.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		<i>g</i> Jod	<i>g</i> Phenyl- äther	<i>g</i> Ag-Sac- charin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	<i>g</i> Jod zur AgJ- Bildung	in <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1	1½ St.	0·6370	—	0·5807	50·10	0·0011	0·0020	0·4
		0·6366	0·3411	0·5808	50·07	0·0011	0·0020	0·4
2	1 St.	0·6380	0·3423	0·5810	50·31	0	0	0

III. Versuche über die Wirksamkeit von Ketonen.

Überprüft wurden: Benzophenon, Azetophenon, Dimethylpyron und Triketohydrindon. Alle genannten Verbindungen bewirken weder Umfärbung noch nennenswerte Aktivierung von violetten Jodlösungen.

a) Benzophenon in CS₂.

Tabelle 31.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		<i>g</i> Jod	<i>g</i> C ₆ H ₅ CO C ₆ H ₅	<i>g</i> Ag-Sac- charin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	<i>g</i> Jod zur AgJ- Bildung	in <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1	1 St.	0·6500	0·3991	0·5849	50·14	0·0136	0·0252	5·3
		0·6472	—	0·5874	49·69	0·0165	0·0305	6·4
2	1 St.	0·6508	0·4008	0·5768	49·96	0·0167	0·0309	6·6
		0·6588	—	0·5787	50·57	0·0170	0·0314	6·7

b) Azetophenon und Benzophenon in je 60 cm³ CCl₄.

Tabelle 32.

Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
	<i>g</i> Jod	<i>g</i> Zusatz	<i>g</i> Ag-Sac- charin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	<i>g</i> Jod zur AgJ- Bildung	in <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1 Stunde	0·6296	0·3169 C ₆ H ₅ ·CO· ·CH ₃	0·5790	49·61	0	0	0
	0·6368	0·501 C ₆ H ₅ ·CO· ·C ₆ H ₅	0·5799	50·01	0	0	0

c) Dimethylpyron besitzt (in CCl_4) immerhin noch nachweisbare Wirksamkeit auf die Bildung von AgJ (Tabelle 33).

Tabelle 33.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet				Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		Solvens	<i>g</i> Jod	<i>g</i> Aktivator	<i>g</i> Ag-Saccharin	$\frac{\text{cm}^3}{\text{Ag}_2\text{O}_3}$ zur Rücktitration	<i>g</i> Jod zur AgJ-Bildung	in <i>g</i>	in % des angewandten Ag-Saccharins
1		60 cm^3 CCl_4	0·6360	0·248 Dime- thyl- pyron	0·5794	48·50	0·0211	0·0390	8·3 %
		60 cm^3 CCl_4	0·6350	—	0·5802	50·05	—	0	0
2	2 Stunden	30 cm^3 CS_2	0·6354	0·2476 Dime- thyl- pyron	0·5789	49·16	0·0115	0·0213	4·5 %
		30 cm^3 CS_2	0·6349	—	0·580	49·25	0·0098	0·0181	3·9 %
3	1 St.	30 cm^3 CS_2	0·6344	0·160 Nin- hydrin	0·582	48·97	0·0129	0·0239	5·1 %

d) Triketohydrindon oder Ninhydrin vermag trotz Anhäufung von CO-Gruppen Jod- CS_2 -Lösung weder umzufärben noch die Reaktionsfähigkeit derselben zu erhöhen (Versuch 3 der Tabelle 33).

Die Wirksamkeit von Thioketonen zu untersuchen, deren Vergleich mit Ketonen interessant wäre, war nicht möglich, da Thioketone wie Tetramethyl-diamino-thiobenzophenon und 2,3-Dimethyl-4-Thiochromon³⁸ mit Ag-Saccharin sofort Ag_2S bilden.

Versuche über die Wirksamkeit stickstoffhaltiger Verbindungen.

I. Pyridin und Chinolin.

Pyridin und noch mehr Chinolin besitzen Umfärb- und Aktivierungsvermögen für die violette Jodlösung in CS_2 , wie die nachstehenden Versuche zeigen.

a) Pyridin.

³⁸ Diese Verbindung wurde uns von Herrn Prof. Schönberg, Berlin, zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

Tabelle 34.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		<i>g</i> Jod	<i>g</i> Pyridin	<i>g</i> Ag-Saccharin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rücktitration	<i>g</i> Jod zur AgJ-Bildung	in <i>g</i>	in % des angewandten Ag-Saccharins
1	1 St.	0·6334	0·08	0·5792	42·29	0·0967	0·1789	38·1
		0·6360	0·082	0·5813	42·48	0·0968	0·1791	38·0
2	1 St.	0·6339	0·151	0·5772	40·75	0·1167	0·2159	46·2
		0·6348	0·079	0·5768	41·81	0·1042	0·1928	41·3
3	1 St.	0·6346	0·156	0·5810	40·96	0·1148	0·2124	45·2
		0·6359	0·560	0·5768	40·34	0·1239	0·2292	49·1

b) Chinolin. Die Wirksamkeit eines Zusatzes von Chinolin auf eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, konnte auch durch Parallelversuche auf gravimetrischem Weg bestätigt werden. Die Ergebnisse derselben sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Tabelle 35 a.

Schüttelzeit: 1 Stunde.

	Gravimetrisch	Maßanalytisch
Eingewogen	0·3169 <i>g</i> Jod	0·3167 <i>g</i> Jod
	0·130 <i>g</i> Chinolin	0·131 <i>g</i> Chinolin
	0·2900 <i>g</i> Ag-Saccharin	0·2914 <i>g</i> Ag-Saccharin
Verbraucht	—	18·91 <i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rücktitration
	—	0·0767 <i>g</i> Jod zur AgJ-Bildung
Gebildetes AgJ	Auswaage 0·1372 <i>g</i> AgJ	0·1419 <i>g</i> AgJ
U m s e t z u n g v o n		
58·4% 60·1%		
des angewandten Ag-Saccharins		

Die Ergebnisse weiterer maßanalytischer Versuche mit Chinolin als Aktivator sind in Tabelle 35 b enthalten.

Tabelle 35b.

Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
	<i>g</i> Jod	<i>g</i> Chinolin	<i>g</i> Ag-Saccharin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	<i>g</i> Jod zur AgJ- Bildung	in <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1 St.	0·6347	0·131	0·5816	37·74	0·1557	0·2880	61·1 ₅ %
	0·6346	0·259	0·5812	32·96	0·2163	0·4002	85·0%

Infolge der Löslichkeit von Ag-Saccharin in Pyridin und Chinolin sind die Ergebnisse der in Tabelle 35, a und b, enthaltenen Versuche nicht direkt vergleichbar mit den Resultaten sonstiger Aktivierungsversuche.

II. Wirksamkeit von Tetramethyldiaminobenzophenon.

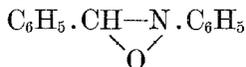
(Vergleich mit Benzophenon.)

Das Michlersche Keton bewirkt gleichfalls Umfärbung nach Braun. Äquivalente Mengen dieser Verbindung und des Benzophenons aktivieren, wie nachstehende Versuche zeigen, Jod in CS₂-Lösung in einem sehr verschiedenen Ausmaß, woraus wir schließen, daß im Michlerschen Keton die Stickstoffatome als Koordinationszentren für das Jod aufzufassen sind.

Tabelle 36.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
		<i>g</i> Jod	<i>g</i> Zusatz	<i>g</i> Ag-Saccharin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	<i>g</i> Jod zur AgJ- Bildung	in <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Sac- charins
1	1 St.	0·6362	0·268 Michlers Keton	0·5780	32·79	0·2201	0·4072	87·0
2	1 St.	0·6388	0·2686 Michlers Keton	0·5796	33·45	0·2142	0·3963	84·4
		0·6358	0·1834 Benzo- phenon	0·5802	49·65	0·0057	0·0105	2·2

III. Wirksamkeit von N-Phenylbenzaldoxim,



Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte aus Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd nach E. Beckmann³⁹. Bei

³⁹ Liebigs Ann. 367, 1909, S. 273.

Zugabe dieses stickstoffhaltigen Äthers wird die Jodschwefelkohlenstofflösung braun gefärbt, was auch bereits Beckmann beobachtet hat; nach Eintragen von Ag-Saccharin kehrt die ursprüngliche violette Farbe der Jod-CS₂-Lösung bald wieder zurück. (Vgl. hiezu Seite 533 u. 535.) Da bei Gegenwart dieses Aktivators der Titrationsumschlag unscharf ist, werden nur die durch Gewichtsanalyse gefundenen Werte in Tabelle 37 angegeben.

Tabelle 37.

Nr.	Schüttelzeit	Verwendet			Gebildetes Ag J	
		<i>g</i> Jod	$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH} \begin{array}{c} \text{g} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{N.C}_6\text{H}_5$	<i>g</i> Ag-Saccharin	Auswaage- <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Saccharins
1	1 St.	0·6358	0·195	0·5800	0·2546	54·2
2	1 St.	0·6360	0·1962	0·5807	0·2640	56·1
		0·6370	—	0·5802	0·0423	9·0

IV. Versuche über die Wirksamkeit von Azobenzol.

Wegen der starken Eigenfarbe des Azobenzols kann nicht entschieden werden, ob Azobenzol Umfärbung bewirkt. Die Geschwindigkeit der Umsetzung von Ag-Saccharin mit Jod in CS₂ wird auch durch Anwesenheit einer größeren Menge Azobenzol nicht erhöht (Tabelle 38).

Tabelle 38.

Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes Ag J	
	<i>g</i> Jod	<i>g</i> Azobenzol	<i>g</i> Ag-Saccharin	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rück- titration	<i>g</i> Jod zur AgJ- Bildung	in <i>g</i>	in % des ange- wandten Ag-Saccharins
1 Stunde	0·6362	0·182	0·5815	49·49	0·0081	0·0150	3·2
	0·6328	0·912	0·5816	48·93	0·0118	0·0218	4·6
	0·6328	—	0·5802	49·58	0·0035	0·0065	1·4

Darstellung von Jodadditionsverbindungen.

Wie bereits im allgemeinen Teil hervorgehoben, steht die Bildung von Koordinationsverbindungen des Jods und den als Aktivatoren wirksamen Substanzen mit der Aktivierbarkeit des Jods offenbar in direktem Zusammenhang.

Benzylsulfid-Dijodid, $(C_6H_5CH_2)_2S \dots J_2$.

Diese Verbindung, die bereits von E. Fromm⁴⁰ isoliert und als Hauptvalenzverbindung mit vierwertigem Schwefel aufgefaßt wurde, ist von uns neuerdings dargestellt worden. Da in dieser Verbindung das gesamte Jod abtitrierbar ist, darf sie zweifellos zu den Polyjodiden gerechnet werden. Das Dijodid ist nach folgenden Methoden darstellbar:

1. Eine Lösung von 1 g Benzylsulfid in 10 cm³ heißem Eisessig wird langsam mit einer Lösung von 1 g Jod in warmen Eisessig vereinigt und eine Viertelstunde im Ölbad bei einer Temperatur von 120° erhalten. Der in schönen Kristallen nach dem Erkalten ausgefallene Niederschlag wird mit Eisessig und kurz mit Äther gewaschen. F. P. 63°.

2. 0.5 g Benzylsulfid und 0.2 g Jod werden in Chloroform 24 Stunden bei einer Temperatur von - 30° stehen gelassen.

Analyse.

Jod (Carius).

 Einwaage: 0.1117 g Substanz
 gefunden: 54.35 % Jod

 Auswaage: 0.1123 g AgJ
 berechnet: 54.19 % Jod.

Schwefel (Carius).

 Einwaage: 0.1911 g Substanz
 gefunden: 6.80 % Schwefel

 Auswaage: 0.0946 g BaSO₄
 berechnet: 6.89 % Schwefel.

Maßanalytische Bestimmung des Jods. Eine abgewogene Menge der Additionsverbindung wird in KJ-Lösung eingetragen und ein Überschuß von 0.1 n-Na₂S₂O₃ hinzugefügt. Das gesamte Jod wird diesem Körper erst nach Zugabe von Azeton und gelindem Erwärmen entzogen, worauf mit Jodlösung zurücktitriert wird.

Nr.	Einwaage g	Verbraucht cm ³ Na ₂ S ₂ O ₃	Gefunden g Jod	Gefunden % Jod	Berechnet % Jod
1	0.1380	5.91	0.0749	54.27 %	54.19 %
2	0.2710	11.71	0.1486	54.84 %	54.19 %
3	0.3538	15.20	0.1929	54.53 %	54.19 %
4	0.3332	14.30	0.1815	54.47 %	54.19 %

 Benzylsulfid-Tetrajodid, $(C_6H_5CH_2)_2S \dots J_4$.

Diese bisher unbekannte Additionsverbindung entsteht in gleicher Weise wie das Dijodid (Methode 1), wenn das Erhitzen im Ölbad 2 Stunden fortgesetzt wird. Ein Jodadditionsprodukt von Benzyldisulfid oder Phenylsulfid unter diesen Bedingungen zu erhalten, war nicht möglich.

⁴⁰ Liebigs Ann. 396, 1912, S. 92.

Analyse.

I. Jod (Carius).

Einwaage: 0·1494 g Substanz Auswaage: 0·1951 g AgJ
 gefunden: 70·59% Jod berechnet: 70·33% Jod.

II. Jod (Carius).

Einwaage: 0·1498 g Substanz Auswaage: 0·1955 g AgJ
 gefunden: 70·54% Jod berechnet: 70·33% Jod.

III. Schwefel (Carius).

Einwaage: 0·1880 g Substanz Auswaage: 0·0589 g BaSO₄
 gefunden: 4·31% Schwefel berechnet: 4·44% Schwefel.

Maßanalytische Bestimmung. Für die Auffassung der beschriebenen Verbindung als Polyjodid spricht gleichfalls die Abtitrierbarkeit des gesamten Jods durch Thio-sulfat; allerdings ist es nötig, die Verbindung 24 Stunden mit Azeton und Na₂S₂O₃ stehen zu lassen und dann erst mit Jodlösung zurückzutitrieren.

Ergebnisse der Titrationsen:

Nr.	Einwaage g	Verbraucht cm ³ Na ₂ S ₂ O ₃	Gefunden g Jod	Gefunden % Jod	Berechnet % Jod
1	0·1151	6·31	0·0801	69·58	70·33
2	0·2760	15·15	0·1923	69·67	70·33
3	0·3431	19·13	0·2428	70·76	70·33

Bemerkungen zum Verhalten der beiden Polyjodide des Benzylsulfids:

(C₇H₇)₂S₂J₂ und (C₇H₇)₂S₂J₄ sind in CS₂ schwer löslich. Der in Lösung gegangene Teil verleiht dem Schwefelkohlenstoff eine braune Farbe. Für unsere Vorstellung von der Wirksamkeit des komplexgebundenen Jods bei der Umsetzung von Ag-Saccharin zu AgJ spricht der Umstand, daß eine Lösung von diesen Benzylsulfid-Jodiden in CS₂ außerordentlich reaktionsfähig ist; sofort nach dem Eintragen von Ag-Saccharin wird AgJ gebildet, was äußerlich durch momentanen Farbenumschlag von Braun nach Violett kenntlich wird.

Triphenylmethyl-Phenylsulfid-Tetrajodid,
(C₆H₅)₃C·S·C₆H₅...J₄.

Darstellung: 0·35 g des Sulfids in wenig CS₂ werden mit einer Lösung von 0·65 g Jod in CS₂ vereinigt, worauf sofort schöne, dunkelbraune Kristalle ausfallen. Dieselben werden mit CS₂ gewaschen und getrocknet.

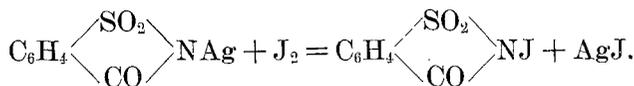
Nach den Erfahrungen über die Abtitrierbarkeit des Polyjodidjods beschränken wir uns auf die Bestimmung des freien Jods; dieselbe ist sehr leicht durchführbar, da sich dieses Additionsprodukt in Azeton sofort klar löst.

Ergebnisse der Titrationen:

- | | |
|-----------------------|--|
| 1. Einwaage: 0·2344 g | Verbraucht: 11·01 cm ³ Na ₂ S ₂ O ₃ , entspr. 0·1397 g Jod |
| gefunden: 59·59 % Jod | berechnet: 59·04 % Jod. |
| 2. Einwaage: 0·3872 g | Verbraucht: 17·85 cm ³ Na ₂ S ₂ O ₃ , entspr. 0·2266 g Jod |
| gefunden: 58·51 % Jod | berechnet: 59·04 Jod. |

Versuche zur Darstellung von N-Jod-Saccharin.

Wie im allgemeinen Teil ausgeführt wurde, nehmen wir an, daß diese Verbindung, die ein Analogon der bereits bekannten Verbindungen N-Jod-Phthalimid⁴¹ und N-Jod-Succinimid⁴² darstellt, als Reaktionsprodukt bei der Einwirkung von Jod auf Ag-Saccharin gemäß folgender Gleichung entsteht:



Eine Darstellung von N-Jod-Saccharin wurde folgendermaßen versucht:

1·25 g Jod wurden in 80 cm³ absolutem Äther aufgelöst. In diese Lösung wurden 2 g fein gepulvertes Ag-Saccharin eingetragen. Hierauf wurde eine Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluß bei Feuchtigkeitsabschluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde vom AgJ abfiltriert und das klare Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der feste Rückstand, der noch freies Jod enthielt, wurde zur Entfernung des Jods mit CS₂ gewaschen, wonach ein weißer Körper hinterblieb. Um Zutritt von Luftfeuchtigkeit tunlichst zu verhüten, wurde die Digestion mit CS₂ in Glasröhren mit eingeschliffenen Glasstopfen vorgenommen; bis zur Farblosigkeit des Schwefelkohlenstoffes wurde mit CS₂ gewaschen, hernach die Glasröhre evakuiert, das CS₂ vollkommen verdampft und das so erhaltene trockene Pulver sofort analysiert.

Analyse.

I. Jod (Carius).

Einwaage: 0·1494 g
gefunden: 38·20 % Jod

Auswaage: 0·1056 g AgJ
berechnet für N-Jod-Sacch.:
41·08 % Jod.

II. Jod (Carius).

Einwaage: 0·1610 g
gefunden: 39·24 % Jod

Auswaage: 0·1169 g AgJ
berechnet für N-Jod-Sacch.:
41·08 % Jod.

III. Schwefel (Carius).

Einwaage: 0·1892 g
gefunden: 10·91 % Schwefel

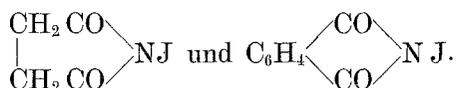
Auswaage: 0·1503 g BaSO₄
berechnet für N-Jod-Sacch.:
10·36 % Schwefel.

(Die Analysen II und III wurden vom gleichen Produkt, die Analyse I hingegen von einem anderen durchgeführt.)

⁴¹ Chem. Centr. 1899, I, S. 1260 (Patentbericht).

⁴² N. Bunge, Supplement der Ann. 7, 1870, S. 179, und Th. Seliwanow, Ber. D. chem. G. 26, 1893, S. 985.

Die gefundenen Werte stimmen mit den von der Theorie geforderten Werten für N-Jod-Saccharin schlecht überein; es ist sehr wahrscheinlich, daß durch Luftfeuchtigkeit bereits teilweise Zersetzung zu Saccharin erfolgt ist. Der von uns analysierte Körper ist in CS_2 , Petroläther und Ligroin unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich, in Benzol schwerer; in diesen Lösungen tritt bei Zutritt von Licht Zersetzung ein, wobei freies Jod entsteht. Beim Erhitzen gibt unser Produkt gleichfalls Jod ab und es hinterbleibt Saccharin. (Identifiziert durch Schmelzpunkt.) In Wasser und besonders in KJ-Lösung erfolgt gleichfalls Jodabscheidung, die, wie Titrationen ergaben, in saurer Lösung bedeutender als in neutraler ist. Dieselbe leichte Jodabspaltbarkeit zeigen die beiden Verbindungen



Wie bereits erwähnt, erfolgt sofortige Zersetzung unter Jodabscheidung in ätherischer Lösung durch Zusatz organischer Schwefelverbindungen, die teils im Sinne unserer Reaktion Aktivatoren, teils Nichtaktivatoren sind, z. B. $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{S}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—S—C}_7\text{H}_7$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$, $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{S}_2$. (Für uns von Wichtigkeit war es, daß diese Zersetzung des N-Jod-Saccharins durch Zusatz von stickstoff- oder sauerstoffhaltigen Verbindungen nicht bewirkt werden kann, auch wenn dieselben, wie z. B. das Michlersehe Keton, Aktivatoren sind.)

Recht bemerkenswert ist es, daß die von uns isolierte Verbindung, die wir für verunreinigtes N-Jod-Saccharin halten, imstande ist, Jodsubstitutionen herbeizuführen. Wir konnten dies daran erkennen, als wir versuchten, Lösungen von Jod in Azeton, Phenetol, Anisol und Salizylsäure-Methylester auf Ag-Saccharin zur Einwirkung zu bringen; wir erhielten hiebei eine Jodverarmung, die weit größer war, als die zur quantitativen Umsetzung des Ag-Saccharins erforderliche Jodmenge, trotzdem die genannten Lösungsmittel für sich allein kein Jod verbrauchen. Dem Mehrverbrauch an Jod bei Anwesenheit von Ag-Saccharin führen wir auf Jodsubstitution zurück, die durch das intermediär gebildete N-Jod-Saccharin bewirkt wird. Hiefür spricht auch der folgende Versuch:

1 g des festen, unreinen N-Jodsaccharins wurde in 4 g Phenetol eingetragen und 2 Tage verschlossen stehen gelassen. Nun wurde von ungelösten Teilen abfiltriert, mit einer Lösung von Natrium-Thiosulfat und KJ ausgeschüttelt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nachdem bei der folgenden Destillation zunächst viel unverändertes Phenetol übergegangen war, blieb ein schweres, dunkles Öl zurück, das bei noch weiterem Erhitzen charakteristische violette Joddämpfe aussandte. Ganz analog verhalten sich Azeton, Anisol und Salizylsäure-Methylester.

In der Tabelle 40 sind die Ergebnisse von Aktivierungsversuchen mit Benzylsulfid enthalten.

Tabelle 40.

Schüttelzeit: 1 Stunde.

	I. CS ₂ + Benzylsulfid		II. CS ₂ ohne Aktivator	
	Maßanalytisch	Gravimetrisch	Maßanalytisch	Gravimetrisch
Eingewogen	0·6335 g Jod	0·637 g Jod	0·6348 g Jod	0·6360 g Jod
	0·2134 g (C ₇ H ₇) ₂ S	0·2145 g (C ₇ H ₇) ₂ S	—	—
	0·5075 g Ag-Phth.	0·5080 g Ag-Phth.	0·5088 g Ag-Phth.	0·5070 g Ag-Phth.
Verbraucht	32·36 cm ³ As ₂ O ₃ zur Rücktitration	—	49·41 cm ³ zur Rücktitration	—
	0·2228 g Jod zur AgJ-Bildung	—	0·0087 g Jod zur AgJ-Bildung	—
Gebildetes AgJ	Berechnet 0·4122 g AgJ	Auswaage 0·4350 g AgJ	Berechnet 0·0161 g AgJ	Auswaage 0·0124 g AgJ
	Umgesetzt 87·8 % des Ag-Phthals.	Umgesetzt 92·4 % des Ag-Phthals.	Umgesetzt 3·4 % des Ag-Phthals.	Umgesetzt 2·6 % des Ag-Phthals.

Aus obigen Versuchsergebnissen geht hervor, daß eine durch Benzylsulfid umgefärbte Jodlösung in Schwefelkohlenstoff Ag-Phthalimid nahezu quantitativ zu AgJ umzusetzen vermag, während die reine Jod-CS₂-Lösung nur sehr wenig AgJ bildet; die durch Titration erhaltenen Resultate stimmen mit den durch Gewichtsanalyse gefundenen Werten befriedigend überein.

B. Succinimid-Silber.

Die Darstellung des Ag-Succinimids erfolgte nach M. Landsberg aus Succinimid und AgNO₃ in alkoholischer, schwach ammoniakalischer Lösung⁴⁴.

Die Schüttelversuche wurden gleichfalls, wie bei Ag-Saccharin beschrieben, durchgeführt. Ag-Succinimid ist in CS₂ und Äther vollkommen unlöslich. Die Wirksamkeit von Jodlösungen in Schwefelkohlenstoff und Äther ist aus Tabelle 41 zu ersehen.

⁴⁴ Liebigs Ann. 215, 1882, S. 200.

Tabelle 41.

Schüttelzeit	Verwendet			Verbraucht		Gebildetes AgJ	
	Solvens	<i>g</i> Jod	<i>g</i> Ag-Succinimid	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rücktitration	<i>g</i> Jod zur AgJ-Bildung	in <i>g</i>	in % des angewandten Ag-Succinimids
1 St. 10 Min.	Äther	0·6277	0·4128	42·15	0·0927	0·1715	36·4
	CS ₂	0·6324	0·4140	44·39	0·0690	0·1276	27·0
	CS ₂	0·6350	0·4120	44·72	0·0674	0·1247	26·5

Ätherische und Schwefelkohlenstofflösungen von Jod zeigen in ihrem Verhalten gegenüber Ag-Succinimid keine so weitgehenden Unterschiede; hingegen sind beide Jodlösungen durch Zusatz von Benzylsulfid aktivierbar, wie die folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 42.

Schüttelzeit	Verwendet				Verbraucht		Gebildetes AgJ	
	Solvens	<i>g</i> Jod	<i>g</i> Benzylsulfid	<i>g</i> Ag-Succinimid	<i>cm</i> ³ As ₂ O ₃ zur Rücktitration	<i>g</i> Jod zur AgJ-Bildung	in <i>g</i>	in % des angewandten Ag-Succinimids
1 St. 10 Min.	CS ₂	0·6360	0·213 ₁	0·4128	37·35	0·1619	0·2995	63·6
	CS ₂	0·6350	0·2145	0·4129	36·67	0·1696	0·3138	66·6
	Äther	0·6390	0·2148	0·4118	30·36	0·2538	0·4695	100