36 Dobbin u. Masson: Einwirkung der Halogene

Durch weitere Studien an anderen zweibasischen Säuren ist festzustellen, ob sich dieselben bezüglich ihrer Reaction mit Fünffach-Chlorphosphor analog der Dichlormaleinsäure verhalten.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Leipzig begonnen und im chemisch-pharmaceutischen Laboratorium der herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig vollendet.

Braunschweig, December 1884.

Ueber die Einwirkung der Halogene auf die Trimethylsulfinisalze;

von

L. Dobbin und O. Masson.

I. Einwirkung von Jod auf die Haloidsalze des Trimethylsulfin.

Schüttelt man trockenes Trimethylsulfinjodid mit einer ätherischen Jodlösung, so entsteht eine dicke schwarze Flüssigkeit, die stark nach Jod riecht. Sie löst sich leicht in Alkohol auf, bleibt aber, nach Verdampfen desselben unverändert zurück. Mit Wasser erwärmt, zersetzt sie sich langsam unter Abscheidung von Jod. Es gelang uns nicht, den Körper zur Analyse rein darzustellen; zweifellos gehört er aber zu der Reihe von sogenannten Superjodiden. Jørgensen¹⁾ erhielt eine ähnliche Triäthylsulfinverbindung, welche ein krystallinisches Doppelsalz mit Quecksilberjodid bildete.

Jodlösung wirkt auf das Trimethylsulfinbromid und -chlorid in ähnlicher Weise ein, nur liefern die Produkte nach dem Waschen mit Aether und Auflösen in Alkohol lange röthlich-schwarze Krystalle. Diese riechen nach Jod, und sind, selbst in trockener Luft, nicht beständig. Unter diesen Umständen haben wir gar nicht versucht, Analysen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 3, 338.

auszuführen; ihre Aehnlichkeit aber mit den weiter unten zu beschreibenden sehr beständigen Verbindungen führt zu dem Schlusse, dass sie aus dem Brom- respective Chlor-dijodid des Trimethylsulfin's bestehen, also nach der Formel $(\text{CH}_3)_3\text{SBrJ}_2$, resp. $(\text{CH}_3)_3\text{SClJ}_2$ zusammengesetzt sind.

Eine ähnliche, und sehr wahrscheinlich mit dem letzteren identische Verbindung erhält man durch die Einwirkung von Chlorjod auf das Trimethylsulfinjodid.

II. Einwirkung von Brom auf das Jodid.

In einer Atmosphäre von Bromdampf färben sich die trockenen Krystalle des Trimethylsulfinjodids schnell rothbraun und zerfliessen nach und nach unter bedeutender Wärmeerzeugung zu einer dunklen Flüssigkeit. Wendet man flüssiges Brom an, so schmelzen die Krystalle gleich unter Zischen. Nach vollendeter Reaction lässt man die Flüssigkeit einige Zeit in einem Luftstrome stehen, wodurch überschüssiges Brom entfernt wird und eine roth-schwarze Masse resultirt. Nach mehrmaligem Waschen mit Aether löst man die Masse in heissem Alkohol auf; und aus der so erhaltenen Lösung scheidet sich beim Erkalten eine reichliche Menge glänzender orange-rother Krystalle ab. Die Mutterlauge liefert beim Verdampfen im luftleeren Raume noch einige Krystalle, die eine etwas dunklere Farbe besitzen. Die Ausbeute ist sehr befriedigend. Durch die Analyse erhielten wir Zahlen, welche auf die Zusammensetzung eines Bromadditionsproduktes des Trimethylsulfindibromjodids $(\text{CH}_3)_3\text{SBr}_2$ stimmten.

Den Schwefel bestimmten wir durch Verbrennung mit einer Mischung von fünf Gewichtstheilen kohlen-saurem Kali und einem Theile Kaliumchlorat.

Die Halogene wurden nach Auflösen der Substanz in verdünnter schwefligsaurer Lösung als Silbersalze bestimmt, und zwar so, dass bei einem Versuche Silberbromid und -jodid zusammen gefällt wurden, und im zweiten Silberbromid allein nach der Entfernung von Jod durch schwefelsaures Kupferoxydul.

38 Dobbin u. Masson: Einwirkung der Halogene

I.	0,2625	Grm. der Subst.	gaben	0,0946	Grm. CO ₂	u.	0,0623	Grm. H ₂ O.
II.	0,2564	"	"	"	0,0944	"	"	0,0605
III.	0,2329	"	"	"	0,1421	"	BaSO ₄ .	
IV.	0,2258	"	"	"	0,2330	"	AgBr.	
V.	0,1073	"	"	"	0,1797	"	AgBr + AgJ.	

Berechnet für		Gefunden.				
(CH ₃) ₃ SJBr ₂ .		I.	II.	III.	IV.	V.
C ₃	9,87	9,83	10,04	—	—	—
H ₉	2,47	2,63	2,62	—	—	—
S	8,79	—	—	8,38	—	—
J	34,89	—	—	—	—	34,74
Br ₂	43,96	—	—	—	43,90	—

Eigenschaften des Trimethylsulfindibromjodids.

Die orange-rothen Krystalle sind nicht zerfliesslich und an der Luft ganz beständig. Sie schmelzen unter theilweiser Zersetzung bei 94°—95°. Bei höherer Temperatur erhält man ein braunes Destillat und schliesslich bei etwa 180° Methylsulfid und Joddampf. Die Krystalle sind wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether, ziemlich löslich in heissem Alkohol. Beim langen Stehen erleidet die alkoholische Lösung langsame Zersetzung. In Berührung mit Wasser (sowohl kaltem als heissem) schmelzen die Krystalle zu einer beinahe schwarzen Flüssigkeit, die etwas Aehnlichkeit mit dem Superjodide besitzt. Durch anhaltendes Kochen lösen sich die schwarzen Tropfen unter Abscheidung von Jod vollständig auf.

Platinchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung einen voluminösen gelblichen Niederschlag. Letzterer löst sich in heissem Wasser auf und setzt sich aus dieser Lösung in den goldgelben Würfeln und Octaëdern ab, die für das Platindoppelsalz von Trimethylsulfinchlorid charakteristisch sind. Platinbestimmungen bestätigten diese Annahme.

I.	0,2377	Grm. Substanz	gaben	0,0824	Grm. Pt.
II.	0,2436	"	"	"	0,0843

Berechnet für		Gefunden.	
2 (CH ₃) ₃ SCl, PtCl ₄ .		I.	II.
Pt	34,94	34,66	34,60

Die alkoholische Lösung des Dibromjodids mit frisch-

gefälltem Silberoxyd geschüttelt, verliert ziemlich schnell ihre Farbe unter Bildung von Silberhaloïden und nimmt eine stark alkalische Reaction an, was der Bildung von Trimethylsulphinhydrat zuzuschreiben ist. Beim Verdunsten scheiden sich Krystalle von Jodoform ab. Silbernitrat und Silbersulfat entfärben die Lösung auch, die Flüssigkeit reagirt dann stark sauer.

Setzt man zu der alkoholischen Lösung alkoholische Kalilauge bis zur Entfärbung, so entsteht ein gelber Niederschlag von Jodoform, der durch Wasserzusatz vermehrt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält Haloidsalze von Kalium und Trimethylsulfin. Die Einwirkung von wässriger Kalilauge ist ähnlich, jedoch entsteht kein Jodoform, sondern ein unbeständiges Zwischenprodukt, welches der Flüssigkeit eine opalisirende grüne Färbung ertheilt.

Durch Behandeln mit Ammoniakflüssigkeit liefern die Krystalle einen unlöslichen schwarzen Körper, der, nach vorsichtigem Waschen und Trocknen, die Eigenschaften von Jodstickstoff zeigt, und beim Berühren mit grosser Heftigkeit explodirt. Das Filtrat enthält Haliodsalze von Ammonium und Trimethylsulfin.

Trockenes Ammoniakgas wirkt ganz anders. Bringt man die Krystalle in einen Strom trockenen Ammoniakgases, so färben sie sich gleich dunkelgrün, und bald darauf tiefschwarz. Endlich, nach etwa zwei Stunden, hat die Substanz eine apfelgrüne Farbe angenommen; es resultirt ein Additionsprodukt, dessen Zusammensetzung durch die Formel

ausgedrückt wird, und welches amorph, nicht explosiv, und nur in einer Ammoniakatmosphäre beständig ist. In trockenem Luftstrome verliert es Ammoniak, anfangs sehr schnell, nach und nach langsamer, und wird wieder schwarz. Es schmilzt bei einer Temperatur von 75° — 80° , verliert Ammoniak schnell, und hinterlässt das ursprüngliche Dibromjodid. Einfache Auflösung in Alkohol bewirkt eine ähnliche Zersetzung.

Man bestimmte die Zusammensetzung dieser sehr unbeständigen Verbindung wie folgt: Die in einem Porzellan-

40 Dobbin u. Masson: Einwirkung der Halogene

schiffchen befindliche gewogene Menge gepulverten Dibromjodids wurde in einem Stöpselglas längere Zeit der Einwirkung eines trockenen Ammoniakstromes ausgesetzt. Von Zeit zu Zeit wurde das im Gläschen enthaltene Ammoniak durch Luft verdrängt, und die Gewichtszunahme bestimmt, bis das Gewicht constant blieb.

Auf diese Weise gaben 0,7172 Grm. des Dibromjodids 0.7841 Grm. der Ammoniakverbindung.

	Procent. Gewichtszunahme.
Berechnet für $(\text{CH}_3)_3\text{SJBr}_2, 2\text{NH}_3$	9,34
Gefunden	9,32

III. Einwirkung von Chlor auf Trimethylsulfinjodid.

Man bringt das trockene und gepulverte Trimethylsulfinjodid in einen Kolben und leitet einen Chlorstrom hindurch. Das Jodid schmilzt zuerst unter Wärmeentwicklung und bildet eine schwarze dickflüssige Masse, welche sich ziemlich schnell in einen trockenen gelben Körper verwandelt. Das Produkt ist Trimethylsulfindichlorjodid, $(\text{CH}_3)_3\text{SJCl}_2$. Es lässt sich leicht reinigen, auf dieselbe Weise wie das Dibromjodid und scheidet sich aus der heissen alkoholischen Lösung in reichlicher Menge in kleinen gelben Krystallen ab, welche denen des Dibromjodids sehr ähneln: nur sind letztere orangeroth. Beim Verdunsten im luftleeren Raume liefert die Mutterlauge noch einige Krystalle von einer etwas dunkleren Farbe. Bei längerem stehen erleidet die alkoholische Lösung Zersetzung, und zwar bedeutend schneller als die Lösung des Dibromjodids.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,1953	Grm. Substanz	gaben	0,0931	Grm. CO_2	u.	0,0582	Grm. H_2O .
II. 0,1847	"	"	0,0892	"	"	0,0565	" "
III. 0,2321	"	"	0,1959	"	BaSO_4 .		

Berechnet für		Gefunden.		
$(\text{CH}_3)_3\text{SJCl}_2$.		I.	II.	III.
C_3	13,09	13,05	13,17	—
H_9	3,27	3,31	3,40	—
S	11,63	—	—	11,59
J	46,18	—	—	—
Cl_2	25,83	—	—	—

Eigenschaften. Die gelben Krystalle des Dichlorjodids sind an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Bei 103° — 104° schmelzen sie unter theilweiser Zersetzung, bei höherer Temperatur liefern sie zunächst ein braunes Destillat, und oberhalb 170° Dämpfe von Jod und Methylsulfid. Platinchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung einen gelblichen Niederschlag, der identisch ist mit dem aus der Lösung des Dibromjodids erhaltenen, was durch folgende Bestimmungen festgestellt ist:

I.	0,1176 Grm. Substanz	gaben	0,0404 Grm. Pt.
II.	0,1621 „ „ „	„	0,2458 „ AgCl.

Berechnet für		Gefunden.
$[(CH_3)_3 SCl]_2 \cdot PtCl_4$.		
Pt	34,94	34,35
Cl	37,71	37,51

Silbersalze und Kalihydrat wirken auf das Dichlorjodid gerade so, wie auf das Dibromjodid, ein. Ammoniakflüssigkeit erzeugt Jodstickstoff. Mit trockenem Ammoniakgase liefert es eine Verbindung: $(CH_3)_3S \cdot JCl_2$, $2 NH_3$, während bei deren Bildung ganz ähnliche Farbenänderungen stattfinden wie beim Dibromjodid. Nur ist das Endprodukt etwas dunkler gefärbt, und, der Luft ausgesetzt, verliert es nicht nur Ammoniak, sondern zieht Feuchtigkeit an und wird schwarz und dickflüssig, was mit der entsprechenden Verbindung des Dibromjodids nicht der Fall ist. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde auf die vorher beschriebene Weise synthetisch bestimmt:

0,2738 Grm. des Dichlorjodid gaben 0,3067 Grm. der Ammoniakverbindung.

		Procent. Gewichtszunahme.
Berechnet für	$(CH_3)_3S \cdot JCl_2$, $2 NH_3$	12,36
Gefunden		12,02

IV. Einwirkung von Chlorjod auf das Trimethylsulfinchlorid.

Wie man erwarten konnte, erhält man bei dieser Reaction Trimethylsulfindichlorjodid. Die beim Uebergiessen des trockenen Chlorids mit Chlorjod stattfindende Reaction gleicht genau der, welche man bemerkt, wenn man das Jodid mit

42 Dobbin u. Masson: Einwirkung der Halogene

Brom behandelt. Unter Zischen und Wärmeerzeugung schmilzt das Salz zu einer schwarzen Masse. Durch Waschen mit Aether wird diese fest und nimmt eine gelbe Farbe an. Die durch Auflösen in Alkohol erhaltenen gelben Krystalle sind dem Aussehen und den Eigenschaften nach identisch mit denen des nach der oben beschriebenen Methode erhaltenen Dichlorjodids.

V. Einwirkung von Chlorjod auf Trimethylsulfimbromid.

Diese Reaction liefert eine Verbindung, welche nach dem Waschen mit Aether und der Krystallisation aus Alkohol der Farbe nach zwischen dem Dichlor- und dem Dibromjodid liegt, und ihnen sonst sehr ähnlich ist. Sie schmilzt bei 87° unter partieller Zersetzung, welche bei 180° — 190° vollständig wird.

Verbrennungen gaben folgende Zahlen, welche mit der Zusammensetzung von Trimethylsulfinchlorbromjodid stimmen.

I. 0,3071 Grm. Substanz gaben 0,1314 Grm. CO_2 u. 0,0832 Grm. H_2O .
II. 0,3228 " " " 0,1378 " " 0,0894 " "

Berechnet für		Gefunden.	
$(\text{CH}_3)_3\text{SClBrJ}$.		I.	II.
C	11,27	11,67	11,64
H	2,82	3,01	3,07

VI. Einwirkung von Brom auf Trimethylsulfimbromid.

Diese Einwirkung gleicht sehr der von Brom auf das Jodid, nur sind die Produkte der beiden Reactionen sehr verschieden. Die Krystalle schmelzen unter Wärmeerzeugung, und es resultirt eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche durch Waschen mit Aether nicht fest wird. Aus alkoholischer Lösung erhält man keine Krystalle, und nach der Verdampfung des Alkohols bleibt die Substanz dem Aussehen nach unverändert. Die Flüssigkeit riecht stark nach Brom, und zersetzt sich, der Luft ausgesetzt, langsam unter Bildung von Trimethylsulfimbromid, welches Wasser anzieht und sich darin auflöst. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade zersetzt sich die Verbindung schnell, und beim Schütteln mit Wasser löst sie sich unter Zersetzung auf.

Da wir diese Substanz nicht analysiren konnten, so hielten wir es für zweckmässig, einige quantitative Versuche über ihre Bildung zu machen. Wir arbeiteten mit reinem und längere Zeit bei 100° getrocknetem Trimethylsulfimbromid. 0,2441 Grm. des Bromids wurden etwa zwei Stunden lang einem trockenen, mit Bromdampf beladenen Luftstrom

ausgesetzt. Die anfangs entstandene rothe Flüssigkeit nahm während dieser Zeit dem Volumen nach schnell zu, wurde tiefer gefärbt und beweglicher. Die Gewichtszunahme betrug 1,3208 Grm., was einer Zunahme von zwischen elf und zwölf Bromatomen, auf ein Molekül des Bromids berechnet, äquivalent ist. Beim längeren Stehen in einem trockenen Luftstrome verlor diese Flüssigkeit langsam ihr Brom, wie folgende Tabelle zeigt:

0,2441 Grm. $(\text{CH}_3)_3\text{SBr}$	Gewicht	Gew.- Zu- nahme	Procent. Gewichts- zunahme	Molek. Br auf ein Molek. $(\text{CH}_3)_3\text{SBr}$ berechnet
nach dem Bromiren . . .	1,5639	1,3028	541	5,30
„ 2 Stdn. im Luftstrome	0,7510	0,5069	207	2,03
„ 4 „ „ „	0,5483	0,3042	124	1,22
„ 6 „ „ „	0,5031	0,2590	106	1,04
„ 8 „ „ „	0,4777	0,2336	95	0,93
„ 9 „ „ „	0,4689	0,2248	92	0,90
„ 11 „ „ „	0,4613	0,2172	89	0,87
„ 3 Tage über KHO .	0,4467	0,2026	83	0,81

Die berechnete procentische Gewichtszunahme für $(\text{CH}_3)_3\text{SBr}_3$ beträgt 101,9, woraus man sieht, dass diese Verbindung, wenn sie überhaupt existirt, die Fähigkeit besitzt, einerseits überschüssiges Brom zu absorbiren, andererseits sich in einer bromfreien Atmosphäre fortwährend zu zersetzen.

VII. Einwirkung von Brom auf Trimethylsulfinchlorid.

Diese Reaction ist der vorigen sehr ähnlich, und liefert eine Flüssigkeit, welche dasselbe Verhalten gegen Brom zeigt, wie oben beschrieben. Wir konnten die Bildung einer Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{SClBr}_2$ nicht nachweisen.

VIII. Einwirkung von Chlor auf Trimethylsulfinbromid.

Trockenes Chlor färbt die Krystalle des Bromids gleich orange, und nach und nach schmelzen sie zu einer gelben zähen Flüssigkeit. Letztere riecht nach Chlor, welches sie an der Luft schnell verliert. In Berührung mit Wasser entwickelt sich langsam Chlorgas. Wir machten folgenden quantitativen Versuch. Ueber 0,2746 Grm. des Bromids

44 Dobbin u. Masson: Einwirkung der Halogene

leiteten wir während einer Stunde trockenes Chlorgas. Das Gewicht betrug dann 0,4100 Grm. und nach einer zweiten Stunde 0,4169, welches Gewicht constant blieb. Letzterer Zahl ist eine procentische Zunahme von 51,8, oder 1,146 Molekül Brom auf ein Molekül des Bromids äquivalent. Der Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{SBrCl}_2$ entspricht eine Zunahme von 45.2 Procent, und wir glauben, dass unser Versuch diese Bildung einigermaßen bestätigt. Dass das Trimethylsulfimbromid sehr viel überschüssiges Brom und nur wenig überschüssiges Chlor absorbiert, darf man vielleicht den sehr verschiedenen physikalischen Eigenschaften des Broms und des Chlors zuschreiben.

IX. Einwirkung von Chlor auf Trimethylsulfinchlorid.

Um diese Einwirkung sicher zu beobachten, muss man sowohl das Chlor als das Chlorid vollständig trocknen. Die Krystalle des Chlorids werden zuerst etwas gelblich gefärbt, und dann schmelzen sie zu einer gelben Flüssigkeit, ohne wahrnehmbare Wärmeentwicklung. In wenigen Minuten wird die Masse flüssig, sie fährt aber noch einige Zeit fort, Chlor zu absorbiren, ohne ihr Aussehen zu ändern. Das Produkt zeigt einige Eigenthümlichkeiten, die uns bisher nicht vorgekommen sind. Sobald man das im Apparate befindliche Chlor durch Luft verdrängt, wird die Masse auf einmal fest und lässt sich beim nachherigen Durchleiten von Chlor nicht wieder verflüssigen, selbst wenn sie vorher die entsprechende Menge Chlor nicht absorbiert hatte. In Berührung mit Wasser zersetzt sie sich augenblicklich, unter heftiger Chlorentwicklung. Durch Alkohol und Aether wird sie auch schnell zersetzt, unter Bildung von Trimethylsulfinchlorid.

Folgende Tabelle zeigt die Resultate einiger Versuche, angestellt um die Grenze der Absorption von Chlor zu bestimmen. Im Versuche Nr. IV blieb das Gewicht nach 45 Minuten constant.

No.	Gewicht des angewandten Chlorids	Gewicht des Produktes	Procent-Zunahme	Moleküle Cl auf ein Molek. Chlorid	Zeit
I.	0,2770	0,3874	39,85	0,631	5 Min.
II.	0,3110	0,5170	66,23	1,049	20 „
III.	0,2377	0,4068	71,14	1,127	30 „
IV.	0,2344	0,4036	72,18	1,144	45 „

Da es nicht undenkbar schien, dass eine Substitution von Chlor eingetreten war, so verbrannten wir das Produkt vom Versuche Nr. I, um seinen Wasserstoffgehalt mit dem des ursprünglichen Chlorids zu vergleichen.

I. 0,2634 Grm. des nicht gechlorten Chlorids gaben 0,3045 Grm. CO_2 und 0,1918 Grm. H_2O .

II. 0,2770 Grm. des gechlorten Chlorids gaben 0,3217 Grm. CO_2 und 0,2020 Grm. H_2O .

Berechnet für		Gefunden.	
$(\text{CH}_3)_3\text{SCl}$		I.	II.
C	32,00	31,72	31,67
H	8,00	8,14	8,10

Nach den obigen Versuchen nehmen wir an, dass das Trimethylsulfintrichlorid gebildet wird, eine sehr unbeständige Verbindung, welche in einer Chloratmosphäre etwas überschüssiges Chlor in sich auflöst.

X. Einwirkung der Halogene auf schwefelsaures Trimethylsulfin.

Wir haben das Verhalten des Trimethylsulfsulfats zu den Halogenen nicht weit verfolgt, aber folgende Thatsachen durch Versuche bestätigt. 1) Jod wirkt darauf nicht wie auf die Haloidsalze ein. 2) Brom verbindet sich damit direct zu einem festen Körper, der dem Dibromjodid ähnlich ist, nur ist er weniger beständig. 3) Chlor bildet eine Verbindung, die dem Trichlorid sehr ähnlich ist, namentlich in ihrem Verhalten gegen Wasser, durch dessen Zusatz eine heftige Chlorentwicklung verursacht wird.

XI. Zusammenstellung und theoretische Betrachtungen.

Wir haben gezeigt, dass die Halogensalze von Trimethylsulfin sich direct mit den Halogenen und mit Chlorjod vereinigen. In keinem Falle scheint das Halogen durch ein anderes ausgetrieben zu werden, was man vielleicht von vorn herein hätte erwarten sollen. Die Zusammensetzung der Produkte der Reaction kann durch die Formel $(\text{CH}_3)_3\text{SX}_3$ ausgedrückt werden (wo X ein Atom Chlor, Brom oder Jod bedeutet), was wir in einigen Fällen bestätigt haben, und in den anderen wohl annehmen dürfen. In der folgenden Tabelle sind die Haupteigenschaften der verschiedenen Substanzen, die im Vorbergehenden beschrieben worden sind, verzeichnet.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass diejenigen Verbindungen am beständigsten sind, welche ein Jodatom enthalten. Ist im Moleküle mehr als ein Jodatom vorhanden, so lässt sich die Substanz nicht rein erhalten, in Folge von

Eigenthümlichkeiten, die mit der Anhäufung von Jodatomen verknüpft zu sein scheinen, und welche man bei den organischen Superjodiden häufig bemerkt.

No.	Formel	Aussehen	Verhalten in trockner Luft	Gewinnung aus
I.	$(\text{CH}_3)_3 \text{SJ}_3$	schwarze Substanz		$(\text{CH}_3)_3 \text{SJ} + \text{J}_2$
II.	$(\text{CH}_3)_3 \text{SJ}_2 \text{Br}$	dunkle Krystalle		$(\text{CH}_3)_3 \text{SBr} + \text{J}_2$
III.	$(\text{CH}_3)_3 \text{SJ}_2 \text{Cl}$	" "		$(\text{CH}_3)_3 \text{SCl} + \text{J}_2$ und $(\text{CH}_3)_3 \text{SJ} + \text{JCl}$
IV.	$(\text{CH}_3)_3 \text{SJB}_2$	orange-rothe Krystalle	ganz beständig	$(\text{CH}_3)_3 \text{SJ} + \text{Br}_2$
V.	$(\text{CH}_3)_3 \text{SJBBrCl}$	orange Krystalle	" "	$(\text{CH}_3)_3 \text{SBr} + \text{JCl}$
VI.	$(\text{CH}_3)_3 \text{SJCl}_2$	gelbe "	beständig	$(\text{CH}_3)_3 \text{SJ} + \text{Cl}_2$ u. $(\text{CH}_3)_3 \text{SCl} + \text{JCl}$
VII.	$(\text{CH}_3)_3 \text{SBr}_3$	or.-rothe zähe Flüssigk.	Verl. Br langsam	$(\text{CH}_3)_3 \text{SBr} + \text{Br}_2$
VIII.	$(\text{CH}_3)_3 \text{SBr}_2 \text{Cl}$	" "	" "	$(\text{CH}_3)_3 \text{SCl} + \text{Br}_2$
IX.	$(\text{CH}_3)_3 \text{SBrCl}_2$	gelbe " "	Verl. Cl (u. Br?)	$(\text{CH}_3)_3 \text{SBr} + \text{Cl}_2$
X.	$(\text{CH}_3)_3 \text{SCl}_3$	gelbe Flgk. (auch fest)	Verliert Cl	$(\text{CH}_3)_3 \text{SCl} + \text{Cl}_2$

Was die Constitution dieser Verbindungen betrifft, so giebt es drei Hypothesen, um ihre Entstehung zu erklären. Man kann sie, erstens, als Molekularverbindungen betrachten, und ihre Constitution durch die Formel $(\text{CH}_3)_3 \text{SX}, \text{X}_2$ ausdrücken. Diese Betrachtungsweise stimmt aber nicht mit dem Verhalten der krystallinischen Glieder der Reihe beim Erhitzen, und zwar nicht mit der Thatsache, dass sie eine ziemlich hohe Temperatur erleiden, ohne sich zu zersetzen.

Nach der zweiten Hypothese muss das schon vorhandene Halogenatom dreiwertig, und nach der dritten muss das Schwefelatom sechswertig sein, also:

Die erstere dieser beiden Hypothesen wird durch die Eigenschaften der Dichlor- und Dibromjodide scheinbar unterstützt, und namentlich durch die Thatsache, dass sie sich mit zwei Ammoniakmolekülen vereinigen, sowie durch die grosse Unbeständigkeit des Trichlorids, da es kaum zu erwarten wäre, dass die einwertige Gruppe Cl_3 beständig sein würde. Diese Hypothese kann aber die Entstehung der Chlor- und Bromadditionsprodukte des Sulfats nicht erklären, und die sehr merkwürdige Aehnlichkeit, welche letztere mit denen der entsprechenden Halogenverbindungen besitzen.

Die dritte Hypothese ist auf alle unsere Verbindungen anwendbar, aber für ihre Richtigkeit haben wir keinen directen Beweis.

Die Analogie zwischen einigen von unseren Körpern

und den sogenannten Superjodiden¹⁾ und Superbromiden²⁾ der Stickstoffbasen ist auffallend. Auch erhielt Tilden³⁾ ein Teträthylammoniumdichlorjodid durch Einwirkung von Jodchlorid auf das Chlorid, Weltzien⁴⁾ stellte einige ähnliche Verbindungen auf indirecte Weise dar.

Auf Vorschlag des Herrn Prof. Crum Brown liessen wir Brom auf das Tetramethylammoniumjodid einwirken, und erhielten unter ganz ähnlichen Erscheinungen wie beim Trimethylsulfinjodid ein rothes krystallinisches Additionsprodukt, welches von dem Trimethylsulfindibromjodid kaum zu unterscheiden war. Auch das Tetramethylammoniumsulfat verbindet sich mit Brom und Chlor zu Körpern, die ihrem Aussehen nach nicht zu unterscheiden sind von den entsprechenden Verbindungen des Trimethylsulfinsulfats.

Nimmt man nun eine der vorhergehenden Hypothesen an oder nicht, so glauben wir doch, dass irgend eine Hypothese in gleicher Weise anwendbar sein muss auf solche Verbindungen, wie auf die Superjodide, namentlich auf das Dibromjodid und das Trichlorid von Trimethylsulfen, und auf die durch Einwirkung von Chlor und Brom auf das schwefelsaure Trimethylsulfen resp. auf Tetramethylammoniumsulfat erhaltenen Produkte.

Wir sind mit diesen Untersuchungen noch beschäftigt, und haben die Beobachtung gemacht, dass die Salze verschiedener organischer Basen sich mit Brom direct vereinigen.

Schliesslich sprechen wir Herrn Prof. Crum Brown für seinen bei Ausführung dieser Arbeit sehr freundlich gewährten Rath unseren wärmsten Dank aus.

Edinburgh, Chemisches Universitäts-Laboratorium,
November 1884.

Ueber ein Homologes des Chinolins.

Vorläufige Mittheilung von C. Beyer.

Nach den Untersuchungen von Pauly⁵⁾, sowie von Engler und Heine⁶⁾, entsteht aus Anilin, Aceton und Phosphor-

¹⁾ Weltzien, Ann. Chem. Pharm. 86, 292; 91, 36. — Tilden, Journ. Chem. Soc. 3, (1865), 99. — Jörgensen, Ber. Berl. chem. Ges. 2, 460. — Jörgensen, Dies. Journ. [2] 3, 145, 328.

²⁾ Marquardt, Dies. Journ. [2] 1, 429.

³⁾ Tilden, Journ. Chem. Soc. 4, 145.

⁴⁾ Weltzien, Ann. Chem. Pharm. 99, 11.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 222.

⁶⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 6, 642.