0,1276 g gaben 0,1675 Halogensilber und verloren im Chlorstrom 0,0401 g.

	Ber. für C_9H_6JClN	Gef.
Cl + J	56,13	56,38
J	43,87	43,64
Cl	12,26	12,44

Über das m-Amidochinolin, das in Gemeinschaft mit O. Nicodemus¹⁾, und über das daraus erhaltene m-Jodchinolin, welches von Ch. Lind²⁾ untersucht wurde, sollen bald nähere Mitteilungen folgen. Es sei hier nur noch kurz erwähnt, daß die Angaben von Claus und Massau³⁾ über m-Amidochinolin und m-Jodchinolin nicht zutreffend sind.

Die basischen Eigenschaften der Sulfoxyde und ihre Stellung unter den organischen Metalloidbasen;

von *Emil Fromm*.

Mitteilung aus der naturwissenschaftlich-mathematischen Abteilung
des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

(Eingelaufen am 10. Dezember 1912.)

Die Ähnlichkeiten der Ammoniumbasen mit den Phosphonium-, Arsonium- und Stiboniumbasen, ferner mit den Oxonium-, Sulfonium, Selenonium- und Telluroniumbasen, endlich mit den Jodoniumbasen sind oft betont worden. Bezeichnet man mit Md ein Metalloid, mit n

¹⁾ O. Nicodemus, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1907.

²⁾ Ch. Lind, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1909.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 48, 174 und 179 (1893).

die Zahl der Wasserstoffatome, welche es zu binden vermag, mit R einen organischen Rest, so ist die allgemeine Formel der aufgezählten Basen $R_{n+1}MdOH$. Für die Metalloide der Stickstoffgruppe ist natürlich $n = 3$, für die der Sauerstoffgruppe $n = 2$ und für die Halogene $n = 1$. Als Anhydride der $R_{n+1}MdOH$ kann man die Verbindungen MdR_n auffassen, zu welchen von basischen Stoffen die Amine, die Phosphine und die Äther gehören.

Alle Basen der Reihen $R_{n+1}MdOH$ und R_nMd sind einsäurig, vorausgesetzt, daß sie nur ein basenbildendes Metalloidatom enthalten.

Eine zweite, fast ebenso umfangreiche Reihe von Metalloidbasen läßt sich unter der allgemeinen Formel $R_nMd(OH)_2$ zusammenfassen. Die Anhydride dieser Basen sind die R_nMdO . Obwohl einige Stoffe, welche der Hydratformel, und ziemlich viele, welche der Anhydridformel entsprechen, bekannt sind, ist diese Reihe doch bisher nie unter einem einheitlichen Gesichtspunkte zusammengefaßt worden. Dies soll im folgenden geschehen, um so mehr als sich gezeigt hat, daß die wesentlichsten Reaktionen aller R_nMdO den folgenden drei umkehrbaren Gleichungen entsprechen:

Die Basen der Reihe $R_nMd(OH)_2$ und ihre Anhydride R_nMdO sind zweisäurig, sofern sie nur ein basenbildendes Metalloidatom enthalten.

Zu den Basenanhydriden R_nMdO gehören:

1. Die Aminoxyde, R_3NO , die Phosphinoxyde, R_3PO , die Arsinoxyde, R_3AsO , und die Stibinoxyde, R_3SbO . Die Zusammengehörigkeit dieser Klassen von Verbindungen haben bereits Auerbach und Wolffenstein¹⁾ betont.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2507 (1899).

2. Die Sulfoxyde, R_2SO , die Selenoxyde, R_2SeO , und die Telluroxyde, R_2TeO , außerdem gewisse Sauerstoffverbindungen, von welchen bisher nur die Halogenderivate R_2OBr_2 bekannt sind.
3. Die Jodosoverbindungen, RJO .

Entsprechende Hydrate $R_nMd(OH)_2$ sind bisher unter den Abkömmlingen des Stickstoffs, Phosphors, Arsens, Antimons und Tellurs bekannt geworden.

Da in der unten folgenden Experimentalarbeit ausschließlich von den Sulfoxyden die Rede sein wird, so sollen die Eigenschaften der Basenanhydride R_nMdO im Anschluß an die Beobachtungen besprochen werden, welche teils früher, teils in der vorliegenden Arbeit an den Sulfoxyden gemacht worden sind.

Darstellungsmethoden der Basenanhydride R_nMdO .

Die Sulfoxyde erhält man durch Oxydation der Sulfide mit Salpetersäure¹⁾ oder Wasserstoffsuperoxyd²⁾, auch mit Chromtrioxyd: $R_2S + O = R_2SO$.

Mit Ausnahme der Abkömmlinge des Sauerstoffs und des Jods lassen sich alle übrigen Verbindungen R_nMd entsprechend oxydieren. Oxydationsmittel sind auch hier Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd und Chromtrioxyd, in einigen Fällen auch der Sauerstoff der Luft. Beispiele:

Eine Reihe entsprechender Oxydationen von tertiären Aminen sind außerdem beschrieben.⁴⁾

¹⁾ Cahours, diese Annalen **139**, 354 (1866); **144**, 145 (1867).

²⁾ Hinsberg, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1278 (1905).

³⁾ Mamlock und Wolfenstein, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 159 (1900) und **34**, 2499 (1901).

⁴⁾ Wernick und Wolfenstein, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1553 (1898). Bamberger und Tschirner, ebenda **32**, 342 u. 1882 (1899). Auerbach und Wolfenstein ebenda **32**, 2507 (1899) und **34**, 2411 (1901).

Man kann die Sulfoxyde auch aus den Sulfiddibromiden durch Alkalien erhalten:

In neuerer Zeit sind Sulfiddichloride dargestellt worden.⁶⁾ Letztere zerfallen schon bei der Einwirkung von Wasser leicht unter Bildung von Sulfoxyden; einige neue Beispiele findet man im folgenden experimentellen Teil:

Sulfiddijodide sind zwar schon seit längerer Zeit bekannt, bisher aber noch nie in Sulfoxyde verwandelt worden, weil diese Hydrolyse nicht ganz einfach durchzuführen ist. Im experimentellen Teil wird gezeigt werden, daß diese Umwandlung mit Silberacetat gelingt:

Auch alle anderen Verbindungen $R_n\text{Md}$ liefern wie die Sulfide Dihalogenide. In der Mehrzahl der Fälle ist die Hydrolyse zu den entsprechenden Anhydriden $R_n\text{MdO}$ durchgeführt worden, und zwar zum Teil durch Wasser allein, zum Teil mit Hilfe von Alkalien. Bei den Stick-

¹⁾ Cahours u. A. W. Hofmann, diese Annalen **104**, 1 (1857).

²⁾ Landolt, diese Annalen **89**, 325 (1854); vgl. auch Cahours, ebenda **112**, 231 (1859).

³⁾ Löwig und Schweizer, diese Annalen **75**, 315 (1850); vgl. auch Michaelis und Reese, ebenda **233**, 43 (1886).

⁴⁾ Rathke, diese Annalen **152**, 212 (1869); vgl. auch Krafft und Vorster, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2818 (1893); Zeiser, ebenda **28**, 1670 (1895).

⁵⁾ Demarçay, Bull. soc. chim. **40**, 100 (1883).

⁶⁾ Fries und Vogt, diese Annalen **381**, 337 (1911).

stoff- und Sauerstoffderivaten ist die Spaltung noch nicht gemacht, wohl auch noch nicht versucht worden.

¹⁾ Remsen und Norris, Amer. chem. Journ. 18, 90 (1896) und 20, 51 (1898).

²⁾ Michaelis u. Gleichmann, Ber. d. d. chem. Ges. 15, 803 (1882); vgl. auch Crafts und Silva, Zeitschr. f. Chem. 1871, 361.

³⁾ Landolt, diese Annalen 89, 325 (1854); vgl. auch Michaelis und La Coste, ebenda 201, 212 und 237 (1880), sowie Michaelis und Paetow, ebenda 233, 69 (1886).

⁴⁾ Michaelis und Reese, diese Annalen 233, 43 (1866); vgl. auch Löwig und Schweizer, ebenda 75, 315 (1850); Michaelis und Genzken, ebenda 233, 164 (1886); Löloff, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2843 (1887).

⁵⁾ Mc. Intosh, Journ. chem. Soc. 87, 784 (1905).

⁶⁾ Krafft und Vorster, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2818 (1893); vgl. auch Zeiser, ebenda 28, 1670 (1895).

⁷⁾ Krafft und Lyons, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1768 (1894); vgl. auch Lederer, diese Annalen 391, 332 (1912).

⁸⁾ Willgerodt, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 3494 (1892) und 26, 357, 1307 und 1802 (1893); vgl. auch Thiele und Peter, diese Annalen 369, 149 (1909), und viele andere Arbeiten.

Salzbildung der Basenanhydride R_nMdO .

a) *Basische Salze.*

Die Sulfoxyde verhalten sich wie Basenanhydride und reagieren mit einem oder zwei Äquivalenten Säure. Seit der Entdeckung des ersten Sulfoxydes ist bekannt, daß sich dasselbe mit einem Äquivalent Salpetersäure vereinigt: $(CH_3)_2SO + HNO_3 = (CH_3)_2S(OH).NO_3$. Im experimentellen Teil wird gezeigt werden, daß sich die Sulfoxyde in ähnlicher Art mit Salzsäure vereinigen: $R_2SO + HCl = R_2S(OH).Cl$. Ein ebensolches Oxychlorid wurde aus dem entsprechenden Dichlorid durch partielle Hydrolyse erhalten:

Auch die anderen Basen R_nMdO bilden Salze mit einem Äquivalent Säure, man erhält dieselben ebenso wie bei den Sulfoxyden entweder durch Addition von Säure an das Oxyd, oder durch partielle Hydrolyse eines Salzes mit zwei Äquivalenten Säure:

¹⁾ Hantzsch und Hilland, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2058 (1898); vgl. auch Wernick und Wolffenstein, ebenda **31**, 1553 (1898); Bamberger und Tschirner, ebenda **32**, 342 (1899).

²⁾ Crafts und Silva, Zeitschr. f. Chem. 1871, 361.

³⁾ Michaelis und v. Soden, diese Annalen **229**, 306 (1885).

⁴⁾ Michaelis und Paetow, diese Annalen **233**, 69 (1886); vgl. auch Michaelis und La Coste, ebenda **201**, 237 (1880).

⁵⁾ Michaelis und Genzken, diese Annalen **242**, 164 (1887).

⁶⁾ C. Loring Jackson, diese Annalen **179**, 1 (1875); vgl. auch Rathke, ebenda **152**, 212 (1860).

b) Neutrale Salze.

Während die Sulfoxyde sich mit Salzsäure nur unter Addition eines Äquivalentes vereinigen, setzen sie sich mit Brom- und Jodwasserstoff unter Abspaltung von Wasser und Aufnahme zweier Äquivalente der Säuren um:

Die Sulfiddibromide und -jodide, welche so entstehen, sind identisch mit denen, welche man durch die Einwirkung der Halogene auf die Sulfide erhält. Auch viele andere Glieder der Reihe R_nMdO bilden mit zwei Äquivalenten von Säuren direkt Salze:

Viele andere Dihalogensalze der Basenanhydride R_nMdO sind aus den Verbindungen MdR_n durch Ein-

¹⁾ Demarçay, Bull. soc. chim. 40, 100 (1883).

²⁾ Lederer, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 2288 (1911) und diese Annalen 391, 332 (1912); vgl. auch Wöhler, ebenda 84, 70 (1852).

³⁾ Willgerodt und Schloesser, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 695 (1900); vgl. auch Willgerodt u. Howells, ebenda 33, 844 (1900).

⁴⁾ Michaelis und v. Soden, diese Annalen 229, 306 (1885).

⁵⁾ Michaelis und Paetow, diese Annalen 233, 69 (1886).

⁶⁾ Michaelis und Reese, diese Annalen 233, 43 (1886); vgl. auch Löwig und Schweizer, ebenda 75, 315 (1850).

⁷⁾ Krafft und Vorster, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2818 (1893); vgl. auch Jackson, diese Annalen 179, 1 (1875); Rathke, ebenda 152, 212 (1869) und Zeiser, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1670 (1895).

⁸⁾ Rust, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2828 (1897); vgl. auch Demarçay, Bull. soc. chim. 40, 100 (1883).

⁹⁾ Willgerodt u. Schlösser, Ber. d. d. chem. 33, 695 (1900).

wirkung von Halogen erhalten worden. Hierher gehören besonders die bereits erwähnten Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{NJ}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OBr}_2$.

Die Salze der Sulfoxyde, sowohl die mit einem Äquivalent als auch die mit zwei Äquivalenten Säure, zerfallen hydrolytisch in Sulfoxyde und Säuren:

Dabei hängt es sowohl von der Art des Sulfoxydes als ganz besonders von der Art der Säuren ab, ob dieser Zerfall rasch und leicht oder nur langsam und schwer verläuft. Die Chloride zerfallen hydrolytisch am leichtesten, die Bromide schwerer, die Jodide am schwersten. Beispiele hierfür sind im experimentellen Teil zu finden.

Daß auch die Salze der anderen Basenanhydride R_nMdO hydrolytisch gespalten werden, ist bereits erwähnt worden.

Dissoziationsreaktionen.

a) Dissoziation der neutralen Salze,

Außer der Hydrolyse können die Sulfoxydsalze auch einer Dissoziation unterliegen. Bei den Dihalogeniden verläuft dieselbe zweifellos nach der Gleichung:

Das Halogen, welches bei einer solchen Zersetzung abgespalten wird, ist meist sehr aktiv und wirkt dann substituierend auf den organischen Rest. Ein sehr schönes Beispiel dieser Art haben Fries und Vogt¹⁾ beschrieben. Sie finden, daß das Diphenylsulfidichlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SCL}_2$, sich unter Bildung von Monochlordiphenylsulfid, Dichlordiphenylsulfid und Diphenylsulfid zersetzt.

Für beide Gleichungen findet man in den Reihen

¹⁾ Diese Annalen 381, 341 (1911).

der übrigen Basenanhydride MdR_nO leicht Analogien. A. Weber¹⁾ hat beobachtet, daß bei der Einwirkung von Brom und Jod auf Dimethylanilin Brom- bzw. Joddimethylanilin entsteht. Man darf auch hier wohl ohne weiteres annehmen, daß bei dieser Reaktion in erster Phase Dimethylanilindihalogenid, $C_6H_5.NJ_2(CH_3)_2$, entsteht und daß diese Verbindung alsbald dissoziiert:

Diphenylseleniddichlorid und -bromid zerfallen nach Krafft und Lyons²⁾ beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in Dihalogenidiphenylselenide:

Endlich sind eine Reihe von Beobachtungen bekannt geworden, nach denen auch die Jodidchloride der entsprechenden Dissoziation unterliegen; so findet Keppler³⁾, daß Phenyljodidchlorid sich in p-Chlorjodbenzol umlagert:

Ist die Geschwindigkeit der Dissoziation eines Sulfidihalogenides größer als die seiner Hydrolyse, so kann es geschehen, daß beim Versuch, ein solches Dihalogenid mit Alkali oder Silberacetat zu spalten, statt des zu erwartenden Sulfoxydes das entsprechende Sulfid entsteht. Im experimentellen Teil werden einige solche Fälle aufgeführt, z. B.:

Auch für diesen Fall ist ein Analogon aus der Reihe der anderen R_nMdO bereits bekannt, da Löloff⁴⁾ beobachtet hat, daß ein Stibindibromid bei der Einwirkung

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. S. 715 (1875) und 10, 765 (1877).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1764 (1894).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1136 (1898); vgl. auch Jannasch und Hinterskirch, ebenda 31, 1710 (1898); Willgerodt, Journ. prakt. Chem. 59, 201 (1899), Ber. d. d. chem. Ges. 27, 592 und 1903 (1894); Caldwell und Werner, Journ. chem. Soc. 91, 240 und 528 (1907).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2834 (1897).

von Kalilauge das Stibin zurückliefert statt das betreffende Oxyd zu bilden:

b) *Dissoziation der R_nMdO und der $R_nMd(OH).Cl$.*

Nach Krafft und Vorster zerfällt das Diphenylselenoxyd beim Erhitzen unter Abspaltung von Diphenylselenid¹⁾: $(C_6H_5)_2SeO = (C_6H_5)_2Se + O$.

Ganz entsprechend zerfällt das Dimethylanilinoxyd nach Bamberger und Tschirner beim Erhitzen²⁾: $C_6H_5.NO(CH_3)_2 = C_6H_5.N(CH_3)_2 + O$.

Der bei einer solchen Dissoziation abgespaltene Sauerstoff ist sehr aktiv und wirkt oxydierend auf die organischen Reste, so finden die genannten Autoren unter den Zerfallsprodukten des Dimethylanilinoxyds Dimethylo-aminophenol, $HO.C_6H_4N(CH_3)_2$, welches als Oxydationsprodukt des Dimethylanilins aufgefaßt werden kann. Auch Jodosoverbindungen dissoziieren unter Abspaltung von aktivem Sauerstoff³⁾: $C_6H_5JO = C_6H_5J + O$.

Auch in diesem Falle wirkt der abgespaltene Sauerstoff oxydierend und verwandelt einen Teil der Jodosoverbindung in das Jododerivat: $C_6H_5JO + O = C_6H_5JO_2$.

Diese Betrachtungsweise schafft eine Aufklärung für eine vor längerer Zeit gemeinsam mit Achert⁴⁾ gemachte Beobachtung. Bei der Zersetzung des Benzylsulfoxyds durch Hitze fanden wir neben anderen Spaltungsprodukten *Benzaldehyd*. Es will scheinen, als ob der Benzaldehyd den analogen Umständen seine Entstehung verdanke wie das Dimethylaminophenol und das Jodobenzol, d. h. daß er ein Oxydationsprodukt eines Benzylrestes ist und daß der Oxydationssauerstoff aus der Dissoziation des Benzylsulfoxydes stammt: $(C_7H_7)_2SO = (C_7H_7)_2S + O$.

1) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2818 (1893).

2) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 342 und 1882 (1899).

3) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1309 (1893).

4) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 544 (1903).

Benzaldehyd hat auch Smythe¹⁾ unter den Stoffen gefunden, welche durch die Zersetzung des Benzylsulfoxyds mit gasförmiger Salzsäure entstehen. Im experimentellen Teil dieser Arbeit wird nun aber gezeigt werden, daß das erste Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf Benzylsulfoxyd das Oxychlorid, $(C_7H_7)_2S(OH).Cl$, ist. Aus dieser Verbindung muß also der Benzaldehyd entstanden sein. Es liegt nahe, auch hier eine Dissoziation anzunehmen:

und sich dann vorzustellen, daß der naszierende Sauerstoff einen Benzylrest zum Benzaldehyd oxydiert habe.

Die Muttersubstanzen der Basenanhydride R_nMdO .

Ersetzt man in der allgemeinen Formel das R durch H, so kommt man zu der Formel H_nMdO der Muttersubstanzen. Die Muttersubstanz der Jodosoverbindungen wäre der Jodosowasserstoff $H.J:O$, dessen tautomere Form in der unterjodigen Säure $HO.J$ vorliegt. Daß auch das basische Tautomere $H.J:O$ existiert, ist durch die Beobachtungen von Skrabal und Buchta wahrscheinlich worden, welche fanden²⁾, daß die unterjodige Säure sich wie ein Basenanhydrid verhält. Demnach existiert die Muttersubstanz der Jodosoverbindungen in zwei tautomeren Formen, deren eine basisch, deren andere sauer ist.

Auch die Muttersubstanz der Aminoxyde existiert in zwei tautomeren Formen, welche allerdings beide basisch sind. Die von den Aminoxyden abgeleitete Verbindung ist das Ammoniakoxyd, $H_3N:O$, ihre tautomere Form ist das Hydroxylamin, $H_2N.OH$. Daß das Hydroxylamin auch in der tautomeren Form $H_3N:O$ reagieren kann, geht aus den Untersuchungen von Hantzsch und Hilland einerseits und von Mamlock und Wolffen-

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1909, 349.

²⁾ Chem.-Zeitung 33, 1184 und 1193 (1909).

stein andererseits hervor; denn die ersteren erhielten bei der Methylierung¹⁾, die letzteren bei der Propylierung²⁾ von Hydroxylamin Trimethyl- bzw. Tripropylaminoxid. Der Unterschied der beiden tautomeren Formen des Hydroxylamins ist übrigens im Chlorhydrat bereits verschwunden, da $\text{H}_3\text{N}(\text{OH})\cdot\text{Cl}$ das Chlorhydrat beider Hydroxylamine darstellt. So ist auch $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2(\text{OH})\cdot\text{Cl}$ das Chlorhydrat beider tautomerer Formen des Phenylhydroxylamins. Die bekannte Umwandlung des Phenylhydroxylamins in saurer Lösung zu p-Aminophenol könnte dann im Sinne der obigen Dissoziation ausgelegt werden:

$$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2(\text{OH})\cdot\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2 + \text{O} + \text{HCl} = \text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}.$$

Da die R_nMdO zweisäurige Basen sind, so sollte sich dasselbe auch für die tautomeren Hydroxylamine $\text{H}_3\text{N}:\text{O}$ ergeben. Es ist indessen bekanntlich noch kein Salz eines Hydroxylamins mit zwei Äquivalenten einer Säure beschrieben worden. Man findet jedoch Andeutungen, daß solche Salze als Zwischenprodukte bei gewissen Reaktionen auftreten können. Beilstein und Kuhlberg³⁾, Jannasch⁴⁾, Fittig⁵⁾ und vor allem Kock⁶⁾ haben gezeigt, daß bei manchen Reduktionen von Nitroverbindungen zumal mit Zink und Salzsäure neben den erwarteten einfachen Aminen gechlorte Amine gebildet werden. So entstehen neben Anilin nicht unerhebliche Mengen p-Chloranilin. Auch hier liegt nun die Annahme nahe, daß bei der Reduktion Phenylhydroxylamin als Zwischenprodukt entsteht und in der tautomeren Form mit zwei Äquivalenten Salzsäure ein Salz bildet:

Dieses Salz würde wie die oben erwähnten neu-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2058 (1898).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2499 (1901).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **2**, 661 (1869).

⁴⁾ Diese Annalen **176**, 55 (1874).

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 1175 (1874); **8**, 15 (1875).

⁶⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1567 (1887).

tralen Salze der Aminoxyde dissoziieren und sich so in Chloranilin verwandeln:

Die Muttersubstanz der Sulfoxyde $\text{H}_2\text{S}:\text{O}$ und ihr Tautomeres $\text{HO}\cdot\text{SH}$ sind bisher nicht bekannt. Sie sollten in ihren Eigenschaften zwischen der unterjodigen Säure und dem Hydroxylamin stehen. Anthrachinonderivate beider Formen hat Fries vor kurzem beschrieben:¹⁾

Die basischen Eigenschaften der Disulfoxyde.

Wie die Sulfoxyde aus den Sulfiden, entstehen auch die Disulfoxyde aus den Disulfiden durch Oxydation, z. B. mit Wasserstoffsuperoxyd:

Es lag nahe zu versuchen, ob auch den Disulfoxyden die Eigenschaften von Basenanhydriden zukämen. Das ist nun auch der Fall. Benzylidisulfid wird durch Halogene in Tetrahalogenide verwandelt.

Die Tetrahalogenide lassen sich gleichfalls hydrolytisch spalten und liefern dabei Disulfoxyde:

Umgekehrt werden die Disulfoxyde durch Halogenwasserstoff wieder in Tetrahalogenide verwandelt, z. B.

Eine andere Art der Einwirkung von Halogenen auf organische Disulfide beobachten Zincke²⁾, Fries³⁾, Zincke und Dahm⁴⁾, sowie Zincke und Krüger.⁵⁾

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2967 (1912).

²⁾ Diese Annalen 391, 55 (1912).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2965 (1912).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 45, 3457 (1912).

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 45, 3468 (1912).

Sie erhalten dabei Arylschwefelchloride, Ar.S.Cl , das sind Spaltungsprodukte der Disulfide von der halben Molekulargröße derselben. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß auch in diesen Fällen zuerst Tetrahalogenide der Disulfide entstehen, aber zu labil sind, um isoliert zu werden und sich daher sofort zu jenen Arylschwefelchloriden aufspalten. Erwähnenswert mag dabei noch erscheinen, daß gerade das *o*-Nitrophenyldisulfid leicht das *o*-Nitrophenylschwefelchlorid liefert, da, wie sogleich gezeigt werden soll, sich auch die nitrierten Monosulfide etwas anders als die nicht nitrierten verhalten.

Experimenteller Teil.

(Nach Arbeiten von *Fritz Schäfer, Aquila Forster*
und *Boris v. Scherschewitzki*.)

I. Sulfide und Sulfoxyde, welche keine Halogenide liefern.

K. Fries und W. Vogt haben jüngst gezeigt¹⁾, daß Diphenylsulfid sowohl Chlor wie Brom am Schwefel addiert. Damit ist natürlich die Ansicht hinfällig geworden, welche Fromm und Raiziss ausgesprochen haben²⁾, daß Sulfide, deren Schwefel bitertiär gebunden ist, Brom nicht mehr addieren. Es muß also eine andere, unbekannte Ursache sein, welche in einigen Fällen die Addition von Halogenen an organisch gebundenen Schwefel verhindert. Außer dem *p*-Tolylsulfid, von welchem in der Arbeit von Fromm und Raiziss die Rede war, addieren eine Reihe von nitrierten Sulfiden gleichfalls Brom nicht; nämlich *o*- und *p*-Nitrothiophenolbenzyläther, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, *o-p*-Dinitrophenylbenzylsulfid, $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Dinitrophenylmethylsulfid (*Dinitrothioanisol*), $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$, und *o*-Dinitrodiphenyldithioäthan, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$. Der *p*-Nitrothiophenolbenzyläther wird durch Brom in *p*-Dinitrodiphenyldisulfid gespalten, die anderen Stoffe werden von Brom bei

¹⁾ Diese Annalen 381, 337 (1911).

²⁾ Diese Annalen 374, 90 (1910).

niederer Temperatur überhaupt nicht verändert, nur das Dinitrophenylbenzylsulfid wird in Chloroformlösung von Brom auch bei niederer Temperatur angegriffen; dabei entsteht aber nicht ein Additionsprodukt, sondern ein Substitutionsprodukt. Auch bei guter Kühlung entwickelt sich bei dieser Reaktion sofort Bromwasserstoff und man erhält ein *Bromdinitrophenylbenzylsulfid*, gelbe, ansehnliche Nadeln aus Chloroform. Schmelzp. 104°.

0,1166 g gaben 0,0598 AgBr und 0,0770 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₈ H ₉ O ₄ N ₂ BrS	Gef.
Br	21,67	21,83
S	8,66	9,05

Die gesuchten Bromadditionsprodukte kann man auch nicht auf dem Umwege über die entsprechenden Sulfoxyde erhalten; denn *o*- und *p*-Nitrophenylbenzylsulfoxyd, NO₂.C₆H₄.SO.CH₂.C₆H₅, *o-p*-Dinitrophenylbenzylsulfoxyd, (NO₂)₂C₆H₃.SO.CH₂.C₆H₅, *o-p*-Dinitrophenylmethylsulfoxyd, (NO₂)₂C₆H₃.SO.CH₃, endlich auch *o*-Dinitrodiphenyldisulfoxyäthan, NO₂.C₆H₄.SO.CH₂.CH₂.SO.C₆H₄.NO₂, bleiben sämtlich bei der Behandlung mit Bromwasserstoff in kalter Chloroformlösung unverändert.

Während, wie eben gezeigt, durch die Anwesenheit der Nitrogruppen die Addition von Brom an den Schwefel verhindert wird, ist dies bei der Anwesenheit von Acetaminogruppen nicht der Fall. Reduziert man z. B. das *o*-Dinitrodiphenyldithioäthan, welches Brom nicht addiert, zu dem entsprechenden Diamin und verwandelt man das letztere in eine Diacetylverbindung¹⁾, so erhält man einen Stoff, welcher seinerseits leicht Brom addiert und dessen Sulfoxyd auch mit Bromwasserstoff reagiert.

o-Diacetaminodiphenyldithioäthantetrabromid,

Zu 0,5 g *o*-Diacetaminodiphenyldithioäthan in 10 ccm Chloroform, welche mit einer Kältemischung gekühlt

¹⁾ Vgl. diese Annalen 394, 333 (1912).

werden, läßt man eine Lösung von 0,2 ccm Brom in wenig Chloroform tropfen. Körnige, orangefarbige, sehr unbeständige Krystalle, Schmelzpt. 60—61°, welche beim Liegen an der Luft sich in ein schmieriges Produkt verwandeln.

0,1146 g gaben 0,1286 AgBr und 0,0772 BaSO₄.

Ber. für C ₁₈ H ₂₀ O ₄ N ₂ S ₂ Br ₄		Gef.
Br	47,05	47,75
S	9,41	9,25

o-Diacetaminodiphenyldisulfoxyäthan,

Bei der Behandlung mit lauwarmem oder kaltem Wasser entfärbt sich das Tetrabromid rasch. Man erhält weiße Nadelchen aus Eisessig, Schmelzpt. 214° des bereits beschriebenen (a. a. O.) Disulfoxyds.

0,1428 g gaben 0,2889 CO₂ und 0,0676 H₂O.

Ber. für C ₁₈ H ₂₀ O ₄ N ₂ S ₂		Gef.
C	55,1	55,18
H	5,1	5,26

Dasselbe Diacetaminodiphenyldisulfoxäthan, Schmelzpunkt 214°, erhält man nach dem Verfahren von Hinsberg durch Oxydation des Diacetaminodiphenyldithioäthans mit Wasserstoffsuperoxyd.

Leitet man in eine abgekühlte Lösung des Disulfoxyds in Chloroform trocknen Bromwasserstoff ein, so fällt augenblicklich das orangegelbe Tetrabromid, Schmelzpunkt 60—61°, wieder aus:

II. Chloride, Bromide und Jodide von Sulfiden.

Benzylsulfidichlorid, C₆H₅·CH₂·SCl₂·CH₂·C₆H₅.

Man leitet in eine eiskalte Petrolätherlösung von Benzylsulfid trocknes Chlor ein und erhält eine voluminöse weiße Fällung des Dichlorids, welches sehr unbeständig ist, so daß es nur analysiert werden kann, indem man seine Zersetzung durch Wasser verfolgt. Mit

Wasser setzt sich das Dichlorid nämlich augenblicklich zu Salzsäure und Benzylsulfoxyd um:

Das bei einer solchen Zersetzung gewonnene *Benzylsulfoxyd* schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur bei 133° und gibt auch die für diesen Stoff berechneten Werte:

0,1256 g gaben 0,3352 CO₂ und 0,0699 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ SO	Gef.
C	78,04	72,78
H	6,08	6,23

Zur Analyse wurde das Dichlorid sofort nach der Darstellung, nicht gewogen, in viel reines Wasser gebracht und aufgeköcht. Beim Erkalten scheidet sich der größte Teil des Benzylsulfoxyds als weiße Masse ab. Man filtriert dieses auf ein gewogenes Filter und trocknet zur Gewichtskonstanz. Im Filtrat bestimmt man die Salzsäure mit Silbernitrat. Da das Benzylsulfoxyd auch in kaltem Wasser etwas löslich ist, wird das Filtrat von der Chlorbestimmung mit Äther erschöpft und so noch eine kleine Menge von Sulfoxyd gewonnen, welche zu der erstgewonnenen hinzugerechnet wird:

Gefunden wurden auf diese Art 0,2568 g AgCl und 0,2224 g Benzylsulfoxyd, entsprechend 0,2756 g Benzylsulfidichlorid.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ SCl ₂	Gef.
Cl	24,91	23,04

In Anbetracht der besonders starken Zersetzlichkeit der Substanz und der nicht sehr vollkommenen Untersuchungsmethode mußte man sich mit dieser Genauigkeit der Chlorbestimmung zufrieden geben.

Benzylsulfidibromid, C₆H₅·CH₂·SBr₂·CH₂·C₆H₅.

Das Dibromid wurde bereits von Fromm und Raiziss¹⁾ in Chloroformlösung dargestellt. Eine bessere Ausbeute erhält man in Petrolätherlösung. Der Stoff

¹⁾ Diese Annalen 374, 90 (1910).

schmilzt bei 55° , ist viel beständiger als das Dichlorid, zerfällt aber doch auch bei der Berührung mit Wasser in Sulfoxyd und Bromwasserstoffsäure. Auch in Abwesenheit von Wasser zersetzt sich das Dibromid allmählich.

Benzylsulfiddijodid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SJ_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Heiße Lösungen von 2 g Benzylsulfid und 2,5 g Jod in je 10 ccm Eisessig werden allmählich vereinigt und 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Der dunkle Niederschlag, welcher sich beim Erkalten der Lösung abscheidet, wird mit Wasser gewaschen und auf einem Tonteller abgepreßt. Violettrote Krystalle vom Schmelzpunkt $64-65^{\circ}$.

0,1040 g gaben 0,1042 AgJ.

	Ber. für $C_{14}H_{14}SJ_2$	Gef.
J	54,25	54,16

Dasselbe Produkt erhält man auch aus Petrolätherlösung.

Wie alle bisher beschriebenen Sulfidjodide ist auch dieses recht beständig. Nach einjährigem Aufbewahren ist es kaum zersetzt, an verdünnte Natronlauge gibt es allerdings sein Jod ab, indessen ohne Hydrolyse, so daß Benzylsulfid zurückgebildet wird.

Während die hydrolytische Umwandlung der Sulfidbromide sehr einfach ist und die der Chloride spielend leicht verläuft, ist eine solche bei einem der bisher bekannten Sulfidjodide noch nicht durchgeführt worden. Es gelingt indessen in der Regel leicht, diese Spaltung zu erreichen, wenn man Silberacetat als spaltendes Mittel verwendet.

Läßt man zu einer Eisessiglösung des Dijodids eine verdünnte wäßrige Lösung von Silberacetat fließen, so verschwindet die dunkle Färbung der Lösung und Jodsilber scheidet sich gleichzeitig mit dem *Benzylsulfoxyd* aus. Durch Extraktion des Niederschlages mit Alkohol

kann man die organische Substanz gewinnen. Sie schmilzt in Übereinstimmung mit früheren Angaben bei 133°.

0,1390 g gaben 0,1390 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ OS	Gef.
S	13,91	13,73

Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Benzylsulfoxyd.

Es ist schon mehrfach beobachtet worden, daß Sulfoxyde mit Brom- oder Jodwasserstoffsäure sich in die Dihalogenide zurückverwandeln. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Sulfoxyde hat man bisher indessen immer nur Spaltungen beobachtet.¹⁾ In einem besonderen Falle hat allerdings Herrmann gefunden²⁾, daß sich beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Benzollösung von Benzylsulfoxyd eine krystallisierte Verbindung bildet, welche er allerdings nicht analysiert hat. Deshalb wurde dieser Stoff nach den Angaben Herrmanns wieder hergestellt; auf einem Tonteller abgepreßt zeigte er den Schmelzp. 90°, war weiß und etwas beständiger als das oben erwähnte Dichlorid.

0,1376 g gaben 0,0722 AgCl und 0,1170 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₅ OCIS	Gef.
Cl	13,30	12,97
S	12,40	11,67

Demnach verläuft die Reaktion des Sulfoxyds mit Chlorwasserstoffsäure nach der folgenden Gleichung:

Man hat augenscheinlich in dieser Reaktion die erste Stufe der Salzbildung vor sich, deren die Sulfoxyde fähig sind. Das so entstandene *Benzylsulfoxydchlorid* vereinigt sich auch bei weiterer Zuleitung von Chlorwasserstoff nicht mehr mit demselben, dagegen gibt es den seinigen beim Stehen an der Luft, rascher bei der Berührung mit

¹⁾ Vgl. z. B. Smythe, Journ. chem. Soc. 1909, 349.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 39, 3813 (1906).

Wasser oder im Vakuum ab und verwandelt sich in Benzylsulfoxyd zurück.

Einmal wurde dieser Stoff unter nicht genau festzustellenden Bedingungen aus dem Benzylsulfidichlorid beim Stehen an der Luft erhalten. Im übrigen ist das Benzylsulfoxychlorid augenscheinlich diejenige Verbindung, deren Spaltungsprodukte von Smythe (a. a. O.) studiert worden sind, als er sich mit den Produkten der Einwirkung von Salzsäure auf Benzylsulfoxyd befaßte.

Während Chlorwasserstoffsäure, wie eben gezeigt worden ist, das Benzylsulfoxyd nur in ein „basisches“ Salz verwandelt, wird das Sulfoxyd von Brom- und Jodwasserstoffsäure in die neutralen Salze übergeführt. Fromm und Raiziss haben bereits beobachtet¹⁾, daß aus Benzylsulfoxyd und Bromwasserstoffgas *Benzylsulfidibromid*, Schmelzp. 53—54°, entsteht. Die in jener Arbeit fehlende Analyse sei hier nachgeholt:

0,2340 g gaben 0,2320 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{14}Br_2S$	Gef.
Br	42,78	42,20

Leitet man endlich in eine eisgekühlte Chloroformlösung von Benzylsulfoxyd sorgfältig getrockneten Jodwasserstoff, so erhält man leicht das oben beschriebene *Benzylsulfidijodid*, weinrote Tafeln aus Petroläther, Schmelzp. 63—64°.

0,1382 g gaben 0,1376 AgJ.

	Ber. für $C_{11}H_{14}J_2S$	Gef.
J	54,25	53,42

So läßt sich also das Benzylsulfid durch die Halogene in die drei Dihalogenide überführen, von welchen das Chlorid am wenigsten, das Jodid am meisten Widerstand gegen hydrolysierende Mittel zeigt. Umgekehrt kann man das Benzylsulfoxyd leicht in das Dijodid und das Dibromid zurückverwandeln. Bei dem Versuch, das Dichlorid aus dem Sulfoxyd wieder zu erhalten, bekommt

¹⁾ Diese Annalen 374, 90 (1910).

man indessen nur ein basisches Oxychlorid. Eine ganz analoge Reihe von Umwandlungen konnte man beim Dibenzyledithioäthan¹⁾ beobachten.

Dibenzyledithioäthan-tetrabromid,

0,3 g Dibenzyledithioäthan in wenig trockenem Chloroform werden in einer Kältemischung mit 0,12 ccm Brom in wenig Chloroform langsam versetzt. Beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstabe scheidet sich ein orangefarbener Niederschlag ab, welcher sofort auf einen Tonteller gestrichen und analysiert werden muß, da er sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und sich mit derselben umsetzt. Das Tetrabromid schmilzt bei 84°.

0,1662 g gaben 0,2140 AgBr und 0,1334 BaSO₄.

0,2635 g „ 0,3334 AgBr und 0,2124 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₈ S ₂ Br ₄	Gef.	
Br	53,85	54,79	53,84
S	10,8	11,02	11,05

Beim Liegen des Tetrabromids an der feuchten Luft, rascher beim Schütteln desselben mit warmem Wasser verwandelt es sich in das bereits bekannte *Dibenzylsulfoxyäthan*, C₆H₅·CH₂·SO·CH₂·CH₂·SO·CH₂·C₆H₅, Schmelzp. 198°.

0,1262 g gaben 0,1946 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₈ O ₂ S ₂	Gef.
S	20,90	21,17

Wird dagegen Dibenzylsulfoxyäthan, in Chloroform suspendiert, bei guter Kühlung mit Bromwasserstoff behandelt, so verwandelt es sich rückwärts in Dibenzyledithioäthantetrabromid, Schmelzp. 84°.

0,1468 g gaben 0,1755 CO₂ und 0,0420 H₂O.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₈ Br ₄ S ₂	Gef.
C	32,32	32,6
H	3,03	3,17

¹⁾ Vgl. Fromm, Benzinger und Schäfer, diese Annalen 394, 333 (1912).

Dibenzylthioäthantetrajodid,

Der Stoff entsteht in der Kälte aus dem Dibenzylthioäthan und Jod in Chloroformlösung, besser aus kochenden Eisessiglösungen beider Komponenten. Glänzende, weinrote Nadeln aus Alkohol oder Eisessig, Schmelzp. 94° , leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton.

0,1566 g gaben 0,1881 AgJ und 0,0962 BaSO₄.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{J}_4$	Gef.
J	64,93	64,9
S	8,2	8,43

Dibenzylthioäthantetrachlorid,

Leitet man gut getrocknetes, eiskaltes Chlor in eine eiskalte Petrolätherlösung von Dibenzylthioäthan ein, so fällt das Tetrachlorid als eine weiße, sehr unbeständige Krystallmasse aus. Mit Wasser zerfällt das Tetrachlorid sofort in Salzsäure und Dibenzyldisulfoxyäthan, Schmelzpunkt 198° . Auch in diesem Falle benutzt man diesen Zerfall zur Analyse des Tetrachlorids, nur wird das gebildete Disulfoxyäthan dem Wasser diesmal praktisch mit Chloroform entzogen.

Aus einer nicht gewogenen Menge des Tetrachlorids wurden erhalten 0,4287 g AgCl und 0,2304 Dibenzyldisulfoxyäthan, entspr. 0,3132 g des Tetrachlorids.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{Cl}_4$	Gef.
Cl	34,14	33,86

Dibenzylthioäthandioxydichlorid,

In eine auf 0° abgekühlte Suspension von Dibenzyl-disulfoxyäthan in Petroläther leitet man eiskaltes trocknes Salzsäuregas ein und erhält so ein relativ beständiges, weißes Oxydichlorid, welches rasch abgepreßt und so zur Wägung gebracht werden kann.

0,1244 g gaben 0,0920 AgCl und 0,1558 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₀ O ₂ S ₂ Cl ₂	Gef.
Cl	18,71	18,28
S	16,88	17,16

p-Tolylbenzylsulfid, CH₃.C₆H₄.S.CH₂.C₆H₅.

Das bisher unbekannte Sulfid wurde ebenso wie das entsprechende Sulfoxyd hergestellt, um zur Bereitung der Halogenide zu dienen. Man erhält das Sulfid aus Tolylmercaptan und Benzylchlorid in Gestalt durchsichtiger Blättchen vom Schmelzp. 44°.

0,1694 g gaben (nach Dennstedt) 0,4879 CO₂, 0,1022 H₂O und 0,1771 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ S ₂	Gef.
C	78,50	78,55
H	6,54	6,75
S	14,95	14,85

p-Tolylbenzylsulfoxyd.

Aus dem Sulfid durch Zutropfen der berechneten Menge 30prozentigen Wasserstoffsulfoxyds in Eisessiglösung. Weiße Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmelzpunkt 136—137°.

0,2155 g gaben 0,5778 CO₂ und 0,1190 H₂O.

0,1708 g „ 0,1739 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ OS	Gef.
C	73,04	73,12
H	6,09	6,18
S	13,91	13,98

Denselben Stoff kann man auch durch Oxydation des Sulfides mit Salpetersäure erhalten.

p-Tolylbenzylsulfiddichlorid, CH₃.C₆H₄.SCL₂.CH₂.C₆H₅.

Man erhält das Dichlorid durch Einleiten von trockenem Chlor in eine Lösung des Sulfides in Petroläther als eine beinahe noch unbeständigere Verbindung als die vorher beschriebenen Chloride. Bei der Zersetzung mit Wasser entsteht neben Salzsäure das eben beschriebene *Tolylbenzylsulfoxyd*, Schmelzp. 136°.

0,1082 g gaben 0,2893 CO₂ und 0,0601 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ OS	Gef.
C	73,04	72,92
H	6,13	6,21

Auch in diesem Fall wurde die hydrolytische Zersetzung zur Analyse des Dichlorides benutzt.

Eine nicht gewogene Menge des Dichlorids ergab 0,5546 g AgCl und 0,4690 Sulfoxyd, entsprechend 0,5811 Dichlorid.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ S	Gef.
Br	24,91	23,60

p-Tolylbenzylsulfiddibromid, CH₃.C₆H₄.SBr₂.CH₂.C₆H₅.

Man läßt die berechnete Menge Brom in eine eiskalte Petrolätherlösung des Sulfides tropfen und erhält eine rote Verbindung, welche wesentlich unbeständiger ist als das Benzylsulfiddibromid und deshalb auch mittelst der hydrolytischen Spaltung analysiert werden mußte. Bei dieser Spaltung entsteht wieder das *Tolylbenzylsulfoxyd*, Schmelzp. 135°.

Gefunden wurden 0,2866 g AgBr und 0,1706 g Sulfoxyd, entsprechend 0,2774 g Dibromid.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ Br ₂ S	Gef.
Br	42,78	43,97

p-Tolylbenzylsulfiddijodid, CH₃.C₆H₄.SJ₂.CH₂.C₆H₅.

Äquimolekulare Mengen von Tolylbenzylsulfid und Jod werden in wenig Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt. Dunkelblaue Tafeln, Schmelzp. 72°. Dieselbe Verbindung entsteht langsamer in der Kälte in Petrolätherlösung.

0,1337 g gaben 0,1338 AgJ.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ J ₂ S	Gef.
J	54,25	54,10

Dies Dijodid ist ziemlich beständig. Im Exsiccator verliert es indessen elementares Jod, bei der Behandlung mit Natronlauge verwandelt es sich gleichfalls in Tolylbenzylsulfid, indem dabei das Jod abdissoziiert; behandelt

man es aber in Eisessiglösung mit Silberacetat, so gelingt es, das Jodid in *Tolylbenzylsulfoxyd*, Schmelzp. 136—137°, überzuführen.

0,1242 g gaben 0,1268 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ OS	Gef.
S	13,91	14,02

Einwirkung von Halogenwasserstoffen auf p-Tolylbenzylsulfoxyd.

Die drei Halogenwasserstoffe wirken auf das Sulfoxyd zwar alle ein, es ist indessen nicht gelungen, das Einwirkungsprodukt des Chlorwasserstoffs in reinem Zustande zu isolieren. Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff in Chloroformlösung erhält man ohne Schwierigkeit das oben beschriebene *p-Tolylbenzylsulfiddibromid*, welches wie oben analysiert wurde.

Gefunden 0,6340 g AgBr und 0,4317 Sulfoxyd, entsprechend 0,7020 Dibromid.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ Br ₂ S	Gef.
Br	42,78	38,43

Leitet man Jodwasserstoff in eine Chloroformlösung von Tolylbenzylsulfoxyd, so entsteht das *Tolylbenzylsulfiddijodid*, Schmelzp. 71—72°.

0,1944 g gaben 0,1936 AgJ.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ J ₂ S	Gef.
J	54,25	53,83

p-Tolylmethylsulfiddijodid, CH₃.C₆H₄.SJ₂.CH₃.

Aus *p*-Tolylmethylsulfid ist das entsprechende Dibromid bereits dargestellt worden.¹⁾ Das Dijodid erhält man aus den Komponenten in Petrolätherlösung in Gestalt dunkelblauer, feiner Nadeln, Schmelzp. 40°.

0,2938 g gaben 0,3548 AgJ.

	Ber. für C ₈ H ₁₀ J ₂ S	Gef.
J	64,79	65,28

¹⁾ Vgl. Zincke und Frohneberg, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 837 (1910).

Formaldehyd-p-tolylmercaptaltetrajodid,

Aus dem bereits beschriebenen Mercaptal¹⁾ mit Jod in Petroläther. Ätherlösliche dunkle Krystalle, Schmelzpunkt 68—70°.

0,2706 g gaben 0,3325 AgJ.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{J}_4\text{S}_2$	Gef.
J	66,15	66,42

Denselben Stoff erhält man in Chloroformlösung aus dem (a. a. O.) beschriebenen Sulfoxyd mittelst Jodwasserstoff.

0,2404 g gaben 0,2936 AgJ.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{J}_4\text{S}_2$	Gef.
J	66,15	66,02

Der Versuch, dieses Tetrajodid mit Silberacetat in das entsprechende Sulfoxyd zu verwandeln, hat in diesem Falle nicht zu einem klaren Ergebnis geführt, welches indessen dafür in dem folgenden Fall erzielt worden ist.

Formaldehydbenzylmercaptaltetrajodid,

Aus Jod und dem (a. a. O. beschrieben) Mercaptal in Petrolätherlösung erhält man dunkelgrüne Krystalle aus Eisessig, welche sich zwischen 110 und 140° zersetzen.

0,3470 g gaben 0,2182 BaSO_4 und 0,4303 AgJ.

0,2012 g „ 0,1252 BaSO_4 „ 0,2477 AgJ.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{J}_4\text{S}_2$	Gef.
S	8,34	8,64 8,54
J	66,13	67,04 66,54

Dasselbe Tetrajodid entsteht aus dem (a. a. O.) bereits beschriebenen Dibenzylsulfoxymethan in Tetrachlorkohlenstofflösung durch Jodwasserstoff.

0,1795 g gaben 0,1112 BaSO_4 und 0,2202 AgJ.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{J}_4\text{S}_2$	Gef.
S	8,34	8,51
J	66,13	66,27

¹⁾ Diese Annalen 394, 348 (1912).

Mit Silberacetat liefert das Formaldehydbenzylmercaptaltetrajodid in heißer Eisessiglösung augenblicklich Jodsilber. Dabei entsteht nun aber nicht, wie in den früheren Fällen das entsprechende Sulfoxyd, sondern statt dessen das Ausgangsmaterial, nämlich das Formaldehydbenzylmercaptal, Schmelzp. 55° , in quantitativer Ausbeute. In diesem Falle hat das Silberacetat also nicht wie in den früheren Fällen eine Hydrolyse, sondern vielmehr eine Dissoziation des Jodides ausgelöst:

Acetaldehydbenzylmercaptaltetrajodid,

Tiefgrüne Krystalle aus Eisessig, ohne scharfen Schmelzpunkt, welche aus dem Mercaptal und Jod in Petroläther entstehen.

0,1818 g gaben 0,1056 BaSO_4 und 0,2193 AgJ .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{J}_4\text{S}_2$	Gef.
S	8,20	7,98
J	64,94	65,19

III. Halogenide des Benzylidisulfs und Benzylidisulfoxyds.

Benzylidisulfditetrajodid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SJ}_2 \cdot \text{SJ}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

10 g Benzylidisulfid in 25 ccm Eisessig und 13 g Jod in 20 ccm Eisessig werden vier Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dunkelgrüne Krystalle aus Eisessig, unlöslich in Äther, welche sich zwischen 113 und 120° zersetzen.

0,1731 g gaben 0,1091 BaSO_4 und 0,2167 AgJ .

0,2505 g „ 0,1587 BaSO_4 „ 0,3111 AgJ .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{J}_4$	Gef.
S	8,50	8,65 8,70
J	67,86	67,70 67,12

Behandelt man das Tetrajodid in heißem Eisessig mit Silberacetat, so zerfällt es nach der Gleichung:

Dabei entsteht das bereits bekannte Benzylidisulfoxyd vom Schmelzp. 109° .

Leitet man umgekehrt in eine Suspension von Benzyl-disulfoxyd in Tetrachlorkohlenstoff bei etwa -5° Jodwasserstoff ein, so erhält man alsbald wieder die dunkelgrünen Krystalle des Benzyl-disulfidtetrajodids nach der Gleichung:

0,1817 g gaben 0,1137 BaSO₄ und 0,2271 AgJ.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ S ₂ J ₄	Gef.
S	8,50	8,60
J	67,36	67,54

Benzyl-disulfidtetrabromid.

Man läßt 13,5 g Brom in eine eiskalte Lösung von 10 g Benzyl-disulfid in 30 ccm Kohlenstofftetrachlorid im Verlauf von einer Stunde eintropfen und läßt die Lösung dann 2 Stunden lang stehen. Das Tetrabromid ist viel unbeständiger als das Jodid, schmilzt bei 2° unter Zersetzung und muß daher in einem eisgekühlten Trichter abfiltriert und mit einem trocknen Luftstrom getrocknet werden.

0,2179 g gaben 0,1746 BaSO₄ und 0,2905 AgBr.

0,2281 g „ 0,1843 BaSO₄ „ 0,3043 AgBr.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ S ₂ Br ₄	Gef.
S	11,32	11,00 11,13
Br	56,50	56,71 56,74

Auch aus diesem Stoff, welcher an der Luft in einer anderen Richtung zerfällt, erhält man mittelst Silberacetat in Eisessiglösung das Benzyl-disulfoxyd vom Schmelzp. 109° .

Benzyl-disulfidtetrachlorid.

Wie zu erwarten, ist das Tetrachlorid die unbeständigste Verbindung der Reihe. Man sättigt eine Petrolätherlösung von Benzyl-disulfid erst mit trockner CO₂ und dann mit Chlorwasserstoffgas und erhält so

weiße, äußerst unbeständige Krystalle, deren Analyse mittelst der hydrolytischen Zersetzung durchgeführt werden mußte.

Gefunden wurden 0,8280 g AgCl und 0,4325 g Disulfoxyd vom Schmelzp. 109°, entsprechend 0,6033 g Tetrachlorid.

	Ber. für $C_{14}H_{14}Cl_4S_2$	Gef.
Cl	36,6	33,66

Über Dinitrophenylisochinoliniumchlorid und dessen Umwandlungsprodukte;

von Th. Zincke und G. Weißpfenning.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingelaufen am 14. Dezember 1912.)

Die Untersuchung des *Dinitrophenylisochinoliniumchlorids* (I) hat nicht die Ergebnisse geliefert, welche wir auf Grund der in der *Pyridinreihe* gemachten Beobachtungen¹⁾ erwarten durften. In erster Linie hofften wir, daß es möglich sein werde, die dem hypothetischen *Glutaconaldehyd* entsprechende Verbindung (II) zu isolieren.²⁾

¹⁾ Diese Annalen 330, 361 (1903); 333, 296 (1904); 338, 107; 339, 193; 341, 365 (1905); 353, 390 (1907).

²⁾ Diese Verbindung wird auch von Kaufmann und Strübin erwähnt, aber in einer Weise, als hätten sie dieselbe bereits dargestellt. Im experimentellen Teil der Arbeit fehlt jedoch jeder Hinweis darauf (Ber. d. d. chem. Ges. 44, 680 [1911]).