

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität
Bonn.

Ueber einige Sulfinverbindungen und die Valenzen des Schwefels;

von *Heinrich Klinger* und *Albert Maassen*.

Zweite Abhandlung.

III. Umlagerungen bei Sulfinverbindungen.

In unserer ersten Abhandlung über Sulfinverbindungen haben wir nachgewiesen, daß Diäthylmethylsulfinjodür mit Aethylmethyläthylsulfinjodür und Dimethyläthylsulfinjodür mit Methyläthylmethylsulfinjodür identisch ist und mithin kein Grund vorliegt, in diesen Substanzen die Valenzen des Schwefels als unter sich nicht gleich zu betrachten *).

Bei unseren Versuchen haben wir thunlichst Alles vermieden, was zu sogenannten Umlagerungen hätte führen können. Wir haben auch, wenngleich wir dies damals nicht erwähnten, den Einfluß der Zeit bei Bildung gemischter Sulfine berücksichtigt. Wir wurden dazu durch die folgende Ueberlegung veranlaßt.

Bekanntlich vereinigt sich Jodäthyl ungleich langsamer wie Jodmethyl mit den Sulfiden, so daß bei Anwendung auch nur halbwegs beträchtlicher Mengen Wochen vergehen, ehe bei niedriger Temperatur die Reaction vollendet ist.

Hieraus konnte sich ein Einwurf gegen unsere Beweisführung ergeben. Wenn auch nicht anzunehmen war, bei Einwirkung von Jodäthyl auf z. B. Aethylmethylsulfid erfolge die Vereinigung nur in dem Maße, in welchem vorher eine Umsetzung zu Jodmethyl und Aethylsulfid stattgefunden habe

*) Diese Annalen **243**, 193.

— denn bei A_2S und AJ vollzieht sich die Sulfinbildung ähnlich langsam, aber schliesslich doch vollständig — so musste allerdings die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass während der langen Dauer der Reaction das zuerst entstandene $MSA \cdot AJ$ sich zu $ASA \cdot MJ$ umlagere *).

Um diesem Einwurfe zu begegnen, haben wir sowohl $A_2S + MJ$, als auch $ASM + AJ$ bei niedriger Temperatur, zwischen 0° und 10° , nur zwei bis drei Stunden auf einander einwirken lassen, dann die Sulfinjodide den Gemengen durch Wasser entzogen und die Cadmiumjodid-, Quecksilberchlorid- und Platinchloriddoppelsalze dargestellt und untersucht. Da die Einzelheiten dieser Versuche sich völlig mit dem in der ersten Abhandlung Mitgetheilten decken würden, dürfen wir sie wohl übergehen; irgend welche Anzeichen für eine Isomerie der Sulfine konnten wir auch hier nicht wahrnehmen.

Nun blieb noch darzulegen übrig, aus welchen Gründen denn Krüger zu Resultaten gekommen ist, von denen die unsrigen so sehr abweichen; zu Resultaten, welche überdies mehrfach Anlaß zu den allerscharfsinnigsten und geistreichsten Speculationen gegeben haben **).

Wir deuteten diese Gründe bereits in unserer ersten Abhandlung an; bevor wir jedoch nun auf dieselben näher eingehen, müssen wir noch in Kürze einer Veröffentlichung gedenken, durch welche neuerdings die Isomerie der Sulfine

*) $A = C_2H_5$; $M = CH_3$.

**) Ausser dem früher Erwähnten vergleiche auch Wunderlich, Configuration organischer Molecule. Würzburg 1886. Seite 28 findet sich die folgende, charakteristische Bemerkung: „Die Darstellung isomerer Körper $\begin{smallmatrix} a- & & -c \\ b-s-s-d \end{smallmatrix}$ ist erwünscht, da Entstehung, Zahl und Möglichkeit der Umlagerung derselben von der Theorie vorausgesagt werden kann.“ — Unter $=s=s=$ ist das vierwerthige, aus zwei Massengruppen bestehende Schwefelatom S gemeint.

mit allen ihren Consequenzen wieder aufzufrischen versucht worden ist.

R. Nasini und A. Scala haben sich durch unsere Arbeit bewogen gefühlt, einige Beobachtungen mitzuthemen, welche nach ihnen für die fragliche Isomerie sprechen*). Wir wundern uns, nicht den entgegengesetzten Erfolg erzielt zu haben; denn Nasini und Scala stellten die Sulfinjodide, wie sie ausdrücklich bemerken, *nur* nach Krüger's Vorschrift dar und begnügten sich dann damit, die entsprechenden Chloroplatinate zu analysiren und messen zu lassen; keineswegs aber haben sie, wie irrthümlicher Weise in einem Referat der Berliner Berichte angegeben ist**), *unsere* Versuche wiederholt, obgleich dies im Interesse der Sache doch das allein richtige gewesen sein würde.

Zur Beurtheilung dieser Arbeiten genügt eigentlich, darauf hinzuweisen, daß auch Nasini und Scala nicht zu denselben Resultaten wie Krüger gelangt sind. Zwar krySTALLISIRT auch nach ihnen das Platinsalz aus A_2S und MJ regulär und das aus ASM und AJ monoklin; aber trotz eifrigen Bemühens gelang es ihnen nicht, den von Krüger beschriebenen und nach Wunderlich's „Theorie“ vorauszusehenden Uebergang des einen in das andere zu bewerkstelligen. Dieser Uebergang und diese Isomerie sind eben nur in jener Theorie vorhanden.

Der Schein einer Isomerie kann allerdings sehr leicht hervorgerufen werden; hierauf haben wir bereits früher aufmerksam gemacht. Es handelt sich da im Wesentlichen um die überaus leichte Zersetzbarkeit der gemischten Sulfinjodide im Sinne der folgenden Gleichungen :

*) Rendi conti d. R. A. d. Lincei, 1888, IV, 232; Gazz. chim. ital. **18** (1888), 62.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21, 586.



und



Die festen Sulfinjodide erleiden diesen Zerfall einige Grade über 100°; in Lösungen dagegen findet der nämliche Vorgang, wenngleich viel langsamer, bereits unter 100° statt. Da nun aus den Spaltungsproducten sich neue Sulfinjodide, und zwar vorwiegend die Trimethyl- und Triäthylverbindungen bilden, so ist es klar, dafs man bei Darstellung gemischter Sulfinjodide das Ueberschreiten einer gewissen Temperaturgrenze ängstlich vermeiden mufs, um nicht Gemenge der verschiedensten Sulfine zu erhalten.

Diesen Umstand hatte Krüger nicht erkannt und durch Nasini und Scala ist er nicht gebührend gewürdigt worden; daher denn die Verschiedenheit der Valenzen des Schwefels.

Wir gehen nun zu der Beschreibung der betreffenden Versuche über.

Destillation von Diäthylmethylsulfinjodid.

Den Verlauf derselben beschreibt Krüger folgendermassen: „Bei der Destillation der Jodide tritt stets Jodwasserstoff in grossen Mengen auf, ein Theil geht unzersetzt über, der Rest zerfällt unter Jodabscheidung in Producte, die einen Siedepunkt von 30 bis 150° zeigen“ *).

Von diesen Angaben erwies sich auch nicht eine einzige als richtig.

Nach unseren Beobachtungen schmilzt das feste Sulfinjodid, wenn es im Kölbchen in einem Bade erhitzt wird, sobald das letztere 104° zeigt; gleichzeitig beginnt die Destillation. Die geschmolzene Masse wirft lebhaft Blasen; Sulfide und Jodide gehen über und sammeln sich in der Vorlage, die wir bei

*) Journ. f. prakt. Chem. [2] 14, 212.

einigen Versuchen, um Verluste zu vermeiden, luftdicht angesetzt hatten, zu einer farblosen und anfangs klaren Flüssigkeit, welche sich aber bald unter Abscheidung von Sulfinjodid trübt.

Als die Temperatur des Bades langsam auf 120° gestiegen war, befand sich im Kolben nur ein sehr geringer krystallinischer Rückstand von *Trimethylsulfinjodür*.

In der verschlossenen Vorlage schieden sich im Verlauf von 12 Stunden weisse Krystalle ab, welche gleichfalls aus *Trimethylsulfinjodür* bestanden; durch ihr Verhalten beim Erhitzen und die charakteristische Art, in der sie aus Alkohol krystallisirt, ist diese Verbindung gar nicht zu verkennen.

In der davon abgegossenen Flüssigkeit schritt nunmehr die Sulfinbildung ziemlich langsam fort, ein Anzeichen dafür, dafs sich hier Jodäthyl mit Sulfiden vereinigte. Schliesslich aber erstarrte doch das Ganze zu einer grofsstrahlig-krystallinischen Masse, die nur am Boden schwach gelblich, sonst aber rein weifs war und keine Spur freier Jodwasserstoffsäure enthielt. In ihr konnten Trimethyl-, Dimethyläthyl-, Methyl-diäthyl- und Triäthylsulfinjodür vorhanden sein. Von diesen Jodiden zerfliessen nur die gemischten an der Luft; dies Verhalten kann man zur Trennung benutzen.

Die Krystallmasse wurde auf unglasirtes Porcellan ausgebreitet; aus dem Umstande, dafs sie nur wenig feucht wurde, ergab sich, dafs die gemischten Sulfinjodide jedenfalls nicht in vorwiegender Menge vorhanden waren. Durch Abpressen erhielten wir rein weisse, flache, völlig luftbeständige Krystallnadeln, die sich in kaltem Alkohol leicht und vollständig lösten und daraus durch Aether wieder abgeschieden wurden. Sie schmolzen bei 146 bis 147° und bestanden demnach, wie auch aus der Analyse des entsprechenden Chloroplatinats hervorging, aus *Triäthylsulfinjodür*.

0,4140 g bei 100° getrocknet lieferten 0,1250 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$[(C_2H_5)_3SCl]_3PtCl_4$	
Pt	30,16	30,19.

Wenn man die Destillation sehr langsam verlaufen läßt, so zerfällt das Sulfinjodid fast vollständig in der angegebenen Weise. Als wir einmal 23 g desselben circa 8 Stunden auf 110° erhitzen — während welcher Zeit die Destillation ununterbrochen anhielt — blieb im Kölbchen eine recht beträchtliche Menge M_3SJ zurück; im Ganzen erhielten wir 4,6 g davon; allerdings nur zwei Drittel der theoretischen Menge (6,6 g); doch ist zu berücksichtigen, daß die Trimethylverbindung durch die äthylirte hartnäckig in Lösung gehalten wird.

Hieraus geht nun eigentlich ohne Weiteres hervor, daß bei den angegebenen Temperaturen auch aus *Aethylsulfid* und *Jodmethyl*, oder aus *Aethylmethylsulfid* und *Jodäthyl* Trimethyl- und Triäthylsulfinjodür entstehen werden; wir haben jedoch auch einen solchen Versuch ausgeführt.

14,2 g MJ und 9 g A_2S (1 Mol. : 1 Mol.) wurden in zugeschmolzener Röhre circa 10 Stunden auf 110 bis 115° erhitzt. Beim Behandeln des zum Theil dickflüssigen und braungefärbten, zum Theil krystallisirten Röhreninhalts mit kaltem absolutem Alkohol hinterblieb *Trimethylsulfinjodür*, welches gewaschen und getrocknet 4,5 g wog; die theoretische Menge beträgt, wie oben, 6,6 g.

Destillation von Dimethyläthylsulfinjodür.

Sie verläuft ganz ähnlich wie die soeben beschriebene. Aus 16 g des rein weissen Sulfinjodids erhielten wir 7,7 g Trimethylsulfinjodür (theor. 9,9 g) neben Triäthylsulfinjodür, welches wir in der angegebenen Weise isolirten.

Verhalten der gemischten Sulfinjodide in Lösungen.

Besonders wichtig für die Beurtheilung der Arbeiten von Krüger, Nasini und Scala erschien es, zu erfahren, ob

die Sulfinjodide auch in erwärmten Lösungen einen ähnlichen Zerfall, resp. eine ähnliche Umlagerung wie bei der Destillation erleiden. Dies war von vorn herein aus mehreren Gründen wahrscheinlich; einmal, weil bei der letzteren die Umsetzung schon so dicht über dem Siedepunkte des Wassers erfolgt; dann auch des intensiven Geruchs wegen, der sich schon bei gelindem Erwärmen der Lösungen entwickelt.

Wir beschreiben nun zuerst die Versuche, die wir, um hierüber Aufschluss zu erhalten, mit der *Diäthylmethylver-*bindung angestellt haben.

11 g des reinen, ganz in der Kälte dargestellten Jodids wurden mit 2 cbcm Wasser unter Abschlufs von Luft und Licht auf dem fast siedenden Wasserbade 6 Stunden hindurch erwärmt. Wir arbeiteten also, was Temperatur und Concentration anlangt, unter den gleichen Bedingungen wie Krüger bei Darstellung der Sulfine.

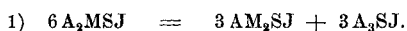
Ueber Nacht hatte sich eine reichliche Krystallisation von Trimethylsulfinjodür abgeschieden, die sich bei weiterem dreistündigen Erwärmen noch vermehrte. Wir setzten nun das doppelte Volumen absoluten Alkohols hinzu und liefsen 3 bis 4 Stunden in der Kälte stehen. Derart gewannen wir 1,1 g Trimethylsulfinjodür, ungefähr ein Drittel der theoretischen Menge.

Mit dem nämlichen Erfolge wurde der Versuch mit alkoholischer Lösung wiederholt (1 Th. Jodid, 2 Vol.-Thle. Alkohol); in diesem Falle erhielten wir bereits nach 4 stündigem Erhitzen die erste Krystallisation von Trimethylsulfinjodür.

Noch deutlicher prägen sich solche Verhältnisse bei der *Dimethyläthylver-*bindung aus, da hier bei dem gleichen Grade der Zersetzung, und als directes Product derselben, die doppelte Menge von M_3SJ entsteht. 5 g des Jodids lieferten nach mehrstündigem Kochen mit Alkohol 2 g Trimethylsulfinjodür, an Stelle der von der Theorie geforderten 3 g.

Wenn man die Sulfinjodide unter den soeben besprochenen Bedingungen, d. h. nach Krüger darstellt, so schreitet der Zerfall oder die Umlagerung natürlich nicht so weit fort, wie wir, von den fertigen Sulfinjodiden ausgehend, beobachtet haben; immerhin aber erhält man dabei Präparate — besonders aus der Combination $MSA + AJ$ — welche sich jedenfalls zu vergleichenden Valenzstudien nicht eignen.

Einen Beweis hierfür haben wir bereits früher, bei Besprechung des Goldchloriddoppelsalzes von A_2MSCl gegeben; neuerdings ist es uns auch gelungen, aus solchen Diäthylmethylsulfinjodiden sowohl M_3SJ wie A_3SJ in Substanz zu isoliren. Einige Male allerdings konnte in der oben angeführten Weise nur das letztere aufgefunden werden, woraus hervorgeht, dafs die Reaction in zwei Phasen verläuft :



Entsprechende Versuche führten wir auch mit dem in der Kälte dargestellten *Diäthylmethylsulfinchloroplatinat* (aus $ASM + AJ$) aus und fanden dabei, dafs es bei 6 bis 8 stündigem Kochen seiner wässrigen Lösung vollständig — auch krystallographisch — unverändert bleibt. Diese Beständigkeit liefs sich überdies voraussehen, da sich aus der heifsen Lösung kein Geruch nach Sulfid entwickelt.

Hiernach ist also die von Krüger beobachtete „Umlagerung“ nichts weiter gewesen als eine Zerlegung des Gemenges, mit dem er arbeitete, in seine schwer- und leichtlöslichen Bestandtheile, von denen die ersteren $[(M_3SCl)_2PtCl_4]$ resp. $(M_2ASCl)_2PtCl_4$ regulär, die letzteren $[(A_2MSCl)_2PtCl_4]$ resp. $(A_3SCl)_2PtCl_4$ monoklin krystallisiren. Dies hat bereits Lossen vermuthet*). Das Gemenge selbst kann sehr wohl einen monoklinen Habitus gezeigt haben. Veranlafst durch

*) Diese Annalen 186 (1877), 69, Anmerk.

diese Angaben von Krüger haben wir uns überdies mit der Frage beschäftigt, ob nicht die Chloroplatinate der verschiedenen Sulfine zusammen zu krystallisiren vermögen? Wir können allerdings jetzt nur über einige Versuche mit Lösungen berichten, in denen sich die Platinsalze von $M_3\text{SCl}$ und $A_3\text{SCl}$ anfangs in molecularem Verhältnisse befanden. Die daraus erhaltenen ersten und zweiten Krystallisationen glichen dem Augenscheine nach vollständig solchen von $(M_3\text{SCl})_2\text{PtCl}_4$; doch wichen sie in ihrem Platingehalte sehr von diesem ab.

I. Krystallisation : 0,5670 g Substanz (bei 90° getr.) gaben 0,1920 Pt.

II. " 0,5530 g " " " " " 0,1730 "

	Berechnet für				Gefunden	
	$\text{PtCl}_4 + 2$					
	$M_3\text{SCl}$	$M_2A\text{SCl}$	$MA_2\text{SCl}$	$A_3\text{SCl}$	I.	II.
Pt	34,52	33,03	31,53	30,16	33,86	31,28.

Beide Krystallisationen wurden nun gemeinschaftlich in Wasser gelöst; bei allmählichem Verdunsten erhielten wir sehr schön ausgebildete, grofse und klare Krystalle, völlig an die von $\text{PtCl}_4 + 2(A_2\text{MSCl})$ erinnernd. Für uns sahen sie ganz einheitlich aus. Herr Professor Dr. C. Hintze hatte die Güte, die gesammte Krystallisation zu untersuchen und fand, dafs sie aus einem Gemenge monokliner und regulärer Krystalle bestand. Die ersteren sind nach den von Herrn Jenssen ausgeführten Messungen krystallographisch identisch mit *Triäthylsulfinchloroplatinat* *).

	Berechnet	Beobachtet	Grenzwerthe	
(110) : ($\bar{1}10$)	$101^\circ 22'$	$101^\circ 24'$	$101^\circ 19'$ bis	$101^\circ 29'$
(110) : ($\bar{1}10$)	$78^\circ 38'$	$78^\circ 36'$	$78^\circ 31'$ „	$78^\circ 41'$
(110) : (100)	$50^\circ 41'$	$50^\circ 42'$	$50^\circ 36'$ „	$50^\circ 52'$
(100) : (001)	*	$54^\circ 45 \frac{1}{2}'$	$54^\circ 41'$ „	$54^\circ 51'$
(001) : ($\bar{1}01$)	*	$68^\circ 10'$	$68^\circ 3'$ „	$68^\circ 15'$
($\bar{1}01$) : ($\bar{1}00$)	$57^\circ 5'$	$57^\circ 3 \frac{1}{2}'$	$56^\circ 55'$ „	$57^\circ 8'$
(001) : (110)	*	$68^\circ 31'$	$68^\circ 20'$ „	$68^\circ 38'$
(110) : ($10\bar{1}$)	$69^\circ 51 \frac{1}{2}'$	$69^\circ 56'$	$69^\circ 43'$ „	$70^\circ 1'$

*) Vergl. Laird, Zeitschr. f. Kryst. XIV, 1. 1888.

	Berechnet	Beobachtet	Grenzwerte	
(001) : (11 $\bar{2}$)	50°7'	50°7'	50°4'	bis 50°14'
($\bar{1}$ 12) : (11 $\bar{2}$)	100°58'	100°47'	—	" —
(11 $\bar{2}$) : (100)	88°43'	88°43'	88°42'	" 88°44'
($\bar{1}$ 12) : ($\bar{1}$ 01)	50°35'	50°38'	50°36'	" 50°53'
($\bar{1}$ 12) : (110)	59°37'	59°31'	—	" —
($\bar{1}$ 10) : ($\bar{1}$ 12)	61°26'	61°23'	61°20'	" 61°29'.

Die regulären Krystalle zeigten eine tiefere Farbe und waren klarer als wir jemals bei der reinen Trimethylverbindung beobachtet hatten; schon ihres Aussehens wegen bezweifeln wir, dafs in ihnen eine solche vorlag. Leider konnte von ihnen nur eine einzige Analyse ausgeführt werden.

0,3095 g Substanz gepulvert und bei 90 bis 100° getrocknet lieferten 0,1035 Pt.

	Berechnet für (M ₃ SCI) ₂ PtCl ₄	Gefunden
Pt	34,52	33,44.

Die Analyse bestätigte also unsere Vermuthung. Der Platingehalt entspricht fast genau dem einer Verbindung von 3 Mol. Trimethyl- mit 1 Mol. Triäthylsulfinchloroplatinat.

	Berechnet für 3(M ₃ SCI) ₂ PtCl ₄ + (A ₃ SCI) ₂ PtCl ₄	Gefunden
Pt	33,43	33,44.

Durch weitere Versuche muß festgestellt werden, ob diese Uebereinstimmung nur eine zufällige ist, oder ob die Sulfinchloroplatinate sich wirklich nach festen Verhältnissen zu Doppelsalzen einer neuen Ordnung mit einander vereinigen können.

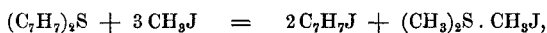
Doch ist dies für die vorliegende Untersuchung nur von nebensächlichem Belang. Nach unserer Meinung ergeben sich schon aus dem bisher Mitgetheilten genügend viele Anhaltspunkte, um den Werth der verschiedenen Arbeiten über die Isomerie der Sulfine und die Valenzen des Schwefels beurtheilen zu können.

Ueber den Verlauf der Umlagerung bei Sulfinverbindungen.

Wir haben nun noch einige Versuche angestellt, um den Verlauf der Reactionen, deren Endergebnis sich als ein Austausch der Alkoholradicale darstellt, klarzulegen.

Nach den älteren Angaben, die sich bei Krüger zusammengestellt und um einige vermehrt finden*), hat es in der That den Anschein, als ob es sich hier um einen einfachen Platzwechsel zwischen Methyl und z. B. Aethyl handele, und es läßt sich aus ihnen schliessen, dafs eine Tendenz zur Bildung von Trimethylverbindungen vorhanden sei.

In dieser Weise sind auch offenbar durch Dehn, Cahours, Schöller und Krüger diese Vorgänge aufgefaßt worden. Aus Benzylsulfid und Jodmethyl entstand Benzyljodid und M_3SJ :



aus Aethylenbromid und Schwefelmethyl Aethylensulfid und M_3SBr :



und ähnlich bei anderen Reactionen. Auch der Eine von uns hat zwischen Alkyljodiden und Thialdehyden mehrfach einen solchen Austausch der Radicale beobachtet**).

Eine Bestätigung dieser Ansicht schien in der Krügerschen Beobachtung gegeben zu sein, dafs aus A_3SJ und $3MJ$ schon bei 100° und in kurzer Zeit M_3SJ und $3AJ$ entstehen, während Trimethylsulfinjodür selbst bei 10 tägigem Erhitzen mit Jodäthyl auf 150° so gut wie nicht verändert wird. Auch in dem Vorhergehenden ist Verschiedenes mitgetheilt worden, was für einen derartigen glatten Austausch der Alkoholradicale zu sprechen scheint; aber doch auch Anderes, wonach diese Umsetzungen als das Resultat oft einer ganzen Reihe von Spaltungen und Wiedervereinigungen aufzufassen sind.

*) Journ. f. pract. Chem. **14**, 194, 205.

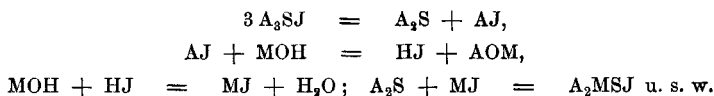
) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10, 1879; **11**, 1026.

Im Folgenden werden wir zeigen, daß die letzte Ansicht die richtigere ist.

I. *Umwandlung von Triäthylsulfinjodür in Trimethylsulfinjodür.* — a) Wir versuchten zuerst, ob auch zwischen Methylalkohol und Triäthylsulfinjodür ein Austausch der Alkoholradicale erfolge. 4 g Sulfinjodür wurden mit 20 cbcm Methylalkohol 8 Stunden lang auf 130 bis 150° im geschlossenen Rohr erhitzt. Nach dieser Zeit schieden sich beim Erkalten Krystalle von Trimethylsulfinjodür ab; beim Oeffnen der Röhre zeigte sich starker Druck; das entweichende Gas brannte mit schwach leuchtender Flamme und verdichtete sich in einer Kältemischung zu einer farblosen Flüssigkeit, die schon unter 0° wieder ins Sieden gerieth. Es bestand aller Wahrscheinlichkeit nach aus *Methyläthyläther* (Siedepunkt — 11°). Der Röhreninhalt reagierte jetzt durch freie Jodwasserstoffsäure stark sauer; eine Abscheidung von Jod war nicht zu bemerken.

Die Lösung wurde nun mitsammt den in ihr enthaltenen Krystallen zur Trockne gebracht und der Rückstand aus möglichst wenig kochendem Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhielten wir 1,9 g Trimethylsulfinjodür (Theorie 3,27 g).

Der Versuch wurde mehrmals mit dem gleichen Erfolge wiederholt. Aus dem Auftreten von Methyläthyläther, dem vielleicht auch Methyläther beigemischt war, und von Jodwasserstoffsäure ergiebt sich, daß bei dem Uebergang der Triäthyl- in die Trimethylverbindung eine Reihe von Zwischenstadien durchlaufen werden, deren erstes die Dissociation der ursprünglichen Verbindung sein dürfte :



Auch schon bei 100° findet die Umsetzung statt. Daß

hierbei eine Dissociation des Triäthylsulfinjodürs eintritt läßt sich leicht zeigen, indem man seine concentrirte alkoholische Lösung kurze Zeit der angegebenen Temperatur aussetzt und dann Wasser hinzufügt; es scheidet sich alsdann ein Oel ab, welches nach einiger Zeit wieder verschwindet, ein Gemisch von Aethylsulfid und -jodid, aus dem sich das Sulfid zurückbildet. Concentrirte wässrige Lösungen trüben sich aus dem gleichen Grunde, wenn sie in verschlossenen Gefäßen über 100° erhitzt werden.

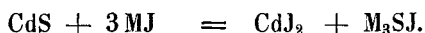
b) Noch auf eine andere Weise ist der Uebergang von A_3SJ in M_3SJ bewerkstelligt worden. Im nächsten Abschnitte werden wir zeigen, daß aus *Cadmiumsulfid* und *Aethyljodid* sich eine Verbindung von Cadmiumjodid und Triäthylsulfinjodid bildet. Wir haben nun 5 g CdS mit 15 g AJ und 30 g MOH 8 bis 14 Tage in verschlossener Röhre auf 100° erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit enthält die warme Röhre eine fast farblose Flüssigkeit, die beim Erkalten zu weissen langen Krystallnadeln erstarrt. Beim Oeffnen der Röhre entweichen wieder grofse Mengen von Methyläthyläther resp. Dimethyläther. Die Krystalle wurden mit Methylalkohol gewaschen, welcher dann beim Verdunsten Cadmiumjodid hinterliefs; sie schmolzen bei 185°, auch nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser. Sie bestanden aus *Trimethylsulfinjodid-Cadmiumjodid* $2(CH_3)_3SJ + CdJ_2$.

I.	0,5276 g Substanz	lieferten	0,6358 AgJ = 0,2436 J.
II.	0,2622 g	"	0,3162 AgJ = 0,1708 J.
III.	0,5578 g	"	0,1492 CdSO ₄ = 0,0803 Cd.

	Berechnet für $CdJ_2 \cdot 2(CH_3)_3SJ$	Gefunden		
		I.	II.	III.
J	65,59	65,13	65,14	—
Cd	14,47	—	—	14,39.

1,5 g der Krystalle wurden durch Schwefelwasserstoff zersetzt; aus dem Filtrat vom Schwefelcadmium erhielten wir 0,5 g Trimethylsulfinjodür (Theorie 0,8 g).

Diese Umlagerung läßt allerdings noch eine andere Erklärung als die oben gegebene zu; denn von vornherein kann sich Jodäthyl mit Methylalkohol zu Aethylmethyläther, Wasser und Jodmethyl umgesetzt und das letztere auf Cadmiumsulfid eingewirkt haben :



Wir werden sogleich zeigen, daß die durch die erste Gleichung ausgedrückte Reaction sich in der That sehr leicht vollzieht; vorher aber beschreiben wir noch

II. die *Umwandlung von Trimethylsulfinjodür in Aethylverbindungen*. 5 g Trimethylsulfinjodür wurden mit 20 cbcm Aethylalkohol 7 bis 8 Stunden auf 140° erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit war völlige Lösung eingetreten; beim Oeffnen der Röhre zeigte sich starker Druck; auf Zusatz von Wasser zu einer Probe der Lösung schieden sich Oeltropfen ab, ein Zeichen von Dissociation der neugebildeten äthylirten Sulfinjodide. Um diese rückläufig zu machen, blieb der Röhreninhalt mehrere Tage sich selbst überlassen; dann wurde er vorsichtig eingedunstet, der syrupöse Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen — bei einigen Versuchen blieb hierbei etwas unveränderte Trimethylverbindung zurück — und die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser mit Chlorsilber behandelt. Im Folgenden geben wir die Analysen der aus ihr dargestellten Platinchlorid- und Quecksilberchloriddoppelsalze.

I. 0,4265 g Substanz (1. Krystallisation) bei 100° getrocknet lieferten 0,1435 Pt.

II. 0,6905 g Substanz (spätere Krystallisation) gaben 0,2245 Pt.

III. 0,4445 g " " " " 0,1460 "

IV. 0,5055 g " " " " 0,1660 "

	Berechnet für $\text{PtCl}_4 + 2$				Gefunden			
	M_3SCI	M_2ASCI	A_2MSCI	A_3SCI	I.	II.	III.	IV.
Pt	34,52	33,03	31,53	30,16	33,64	32,51	32,84	32,83.

V. 1,6246 g Substanz (letzter Niederschlag bei fractionirter Fällung; bei 110° getrocknet) gaben 1,2820 HgS = 1,1051 Hg.

	Berechnet für 6 HgCl ₂ +				Gefunden
	M ₃ SCI	M ₂ ASCI	A ₂ MSCI	A ₃ SCI	V.
Hg	69,07	68,52	67,98	67,44	68,02.

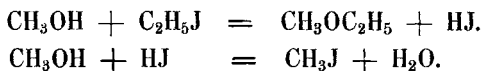
Aus diesen Analysen ergibt sich, was bei der Beständigkeit des Trimethylsulfinjodürs, welches in trockenem Zustande erst bei 215° Dissociation erleidet, zu erwarten war: daß der Austausch von Methyl gegen Aethyl ungleich schwieriger erfolgt als der umgekehrte; doch wird es nur von der Zeitdauer des Erhitzens und der relativen Menge des Aethylalkohols abhängen, ihn zu einem vollständigen zu machen.

III. *Einwirkung von Jodäthyl auf Methylalkohol.* — Gelegentlich der bis jetzt besprochenen Untersuchungen sahen wir uns mehrfach veranlaßt, diese Einwirkung experimentell zu prüfen. Für die umgekehrte, zwischen Jodmethyl und Aethylalkohol, liegen bereits Angaben von E. Busse und K. Kraut vor, nach denen sie gemäß der Gleichung:



erfolgt *). Wir haben *Jodäthyl* (1 Mol.) und *Methylalkohol* (2 Mol.) circa 8 Stunden auf 100° in verschlossenen Röhren erhitzt. Nach dieser Zeit war die Flüssigkeit gewöhnlich zweifach, einige Male dreifach geschichtet; letzterenfalls bestand die unterste Schicht aus wässriger *Jodwasserstoffsäure*. Beim Oeffnen der Röhren verschwand das oberste Fluidum unter lebhaftem Sieden; es erwies sich als Methyläthyläther. Die rückbleibende, stark sauer reagirende und etwas braun gefärbte Flüssigkeit wurde mit Wasser geschüttelt, das ungelöst bleibende Jodid getrocknet und rectificirt. Das bis 50° Uebergangene vereinigte sich sehr schnell mit Schwefelmethyl zu Trimethylsulfinjodür und bestand demnach aus *Jodmethyl*. Die Reaction verläuft also nach folgenden Gleichungen:

*) Diese Annalen **122** (1875), 272.



In welcher Weise bei den Sulfinen die „Umlagerungen“ sich vollziehen, scheint uns hiernach klar zu liegen. Immer sind es Dissociationen, welche dieselben einleiten. Aus Diäthylmethylsulfinjodid entsteht zuerst Aethylsulfid und Jodmethyl neben Aethylmethylsulfid und Jodäthyl; nun bildet sich Dimethyläthylsulfinjodid, welches seinerseits in Methylsulfid und Jodäthyl und in Aethylmethylsulfid und Jodmethyl zerfällt, und jetzt vereinigen sich Methylsulfid und Methyljodid zu dem beständigen Trimethylsulfinjodid, welches dem Kreislauf dieser wechselnden Processe entzogen bleibt. Gleichgültig in welchen Combinationen man CH_3 , C_2H_5 , S und J zusammen bringt, als Aethylsulfid und Jodmethyl, Methylsulfid und Jodäthyl, Aethylmethylsulfid und Jodmethyl oder Aethylmethylsulfid und Jodäthyl, bei ungefähr 100° werden daraus schliesslich immer Trimethylsulfinjodür und Triäthylsulfinjodür, resp. Aethylsulfid und Aethyljodid entstehen *).

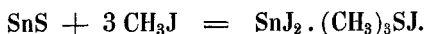
IV. Darstellung von Sulfinverbindungen aus Schwefelmetallen und Alkoholjodiden.

Schon vor geraumer Zeit hat der Eine von uns die Einwirkung von Schwefelmetallen auf Jodmethyl untersucht und darüber auch eine kurze Notiz veröffentlicht **). Zweck dieser Untersuchung war damals, zu erfahren, ob auch in den Sulfiden der Schwermetalle, vor allem in denen von Arsen und Antimon, der Schwefel die Fähigkeit besitze, sich mit Jodmethyl unter Entstehung sulfinartiger Körper zu vereinigen.

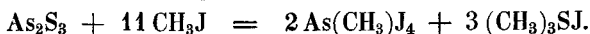
*) Weil Triäthylsulfinjodür schon bei 100° Dissociation erleidet; vergl. auch Kraut, diese Annalen **210**, 320, Anm.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15, 881.

Wir haben neuerdings diese Untersuchungen wieder aufgegriffen und nun hat sich herausgestellt, daß bei Zinnsulfür, Cadmiumsulfid, Arsensulfür und wahrscheinlich auch bei Schwefelantimon die Reaction im Großen und Ganzen einfacher verläuft, als es damals den Anschein hatte. Schwefelmetall und überschüssiges Jodmethyl setzen sich zu Metalljodid und Trimethylsulfinjodür um, welche als Doppelsalz mit einander vereinigt bleiben :

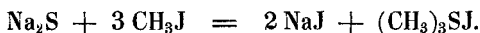


Nur bei Arsen und Antimon tritt insofern eine Complication ein, als Jodmethyl sich auch an das Metall anlagert und auf solche Weise metallorganische Verbindungen entstehen :



Schwefelnatrium gegen Jodmethyl; Darstellung von Trimethylsulfinjodür.

Nach dem Obigen liefs sich voraussehen, daß man durch Einwirkung von Jodmethyl auf Schwefelnatrium in sehr einfacher Weise, ohne vorher Schwefelmethyl darstellen zu müssen, zu Trimethylsulfinjodür gelangen werde :



10 g zerriebenes, käufliches Natriumsulfid wurden mit 15 cbcm Jodmethyl zwei Tage in geschlossener Röhre auf 100° erhitzt. Nach dieser Zeit wurden die Krystalle vom überschüssigem Jodmethyl getrennt, mit etwas kaltem Alkohol gewaschen und dann aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten derart 6 g völlig reines Trimethylsulfinjodür.

0,4433 g Substanz bei 100° getrocknet lieferten 0,5095 AgJ = 0,2753 J.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_3\text{H}_9\text{SJ}$	
J	62,20	62,10.

Auch bei Anwendung concentrirter alkoholischer Lösungen von Jodmethyl und Schwefelnatrium vollzieht sich die Um-

setzung sehr leicht. Man thut wohl, einen geräumigen Kolben zu nehmen, da beim Anwärmen die Reaction gewöhnlich mit großer Lebhaftigkeit eintritt. Auch so ist die Ausbeute an Trimethylsulfinjodür, welches schliesslich zum größten Theil aus der Lösung krystallisirt, eine sehr gute.

Schwefelcadmium gegen Jodmethyl und Jodäthyl.

Den Verlauf dieser Reaction haben wir schon oben beschrieben. Das Schwefelcadmium wurde entweder mit überschüssigem Jodmethyl allein, oder mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° erhitzt; letzteren Falls bildet sich Dimethyläther. Das zuerst entstehende Doppelsalz $\text{CdJ}_2 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SJ}$ giebt an Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht die Hälfte Jodcadmium ab und geht in das Salz

a) $\text{CdJ}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_3\text{SJ}$ über, welches aus Wasser und aus Alkohol in langen verästelten weissen Nadeln krystallisirt. Es löst sich schwer in kaltem Wasser; bei langsamem Erhitzen schmilzt es bei 185 bis 186°, schnell erhitzt bei 195°. Es schmilzt unter heissem Wasser.

I.	0,5140 g	Substanz gaben	0,1373	$\text{CdSO}_4 =$	0,0793	Cd.	
II.	0,6475 g	" "	0,1747	" =	0,0940	"	
III.	1,1740 g	" "	0,3164	" =	0,1703	"	
IV.	0,4678 g	" "	0,5661	$\text{AgJ} =$	0,3059	J.	
V.	0,9494 g	" "	0,5450	$\text{BaSO}_4 =$	0,0749	S.	
	Berechnet für $\text{CdJ}_2 \cdot 2 \text{C}_3\text{H}_9\text{SJ}$		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
Cd	14,47		14,38	14,52	14,50	—	—
J	65,59		—	—	—	65,38	—
S	8,29		—	—	—	—	7,88.

Dasselbe Salz erhält man auch direct aus Cadmiumjodid und Trimethylsulfinjodür als weissen, voluminösen, oft etwas klebrigen Niederschlag.

I. 0,1610 g Substanz gaben		0,0430 $\text{CdSO}_4 = 0,0232 \text{ Cd.}$			
II. 0,3183 g		"	"	0,3860 $\text{AgJ} = 0,2085 \text{ J.}$	
III. 0,3362 g		"	"	0,4080 $\text{AgJ} = 0,2204 \text{ J.}$	

	Berechnet für $\text{CdJ}_2 \cdot 2 \text{C}_3\text{H}_9\text{S}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
Cd	14,47	14,41	—	—
J	65,59	—	65,50	65,55.

b) $\text{CdJ}_2 (\text{CH}_3)_3\text{SJ}$ läßt sich auch durch Auflösen des soeben beschriebenen Salzes in concentrirter Cadmiumjodid-lösung darstellen. Es krystallisirt in langen weissen Nadeln, die bei 167 bis 168° schmelzen. Unter heissem Wasser schmilzt es nicht.

0,5420 g Substanz lieferten 0,6695 AgJ = 0,3619 J.

	Berechnet für $\text{CdJ}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_9\text{SJ}$	Gefunden
J	66,81	66,78.

Jodäthyl verhält sich ähnlich wie Jodmethyl gegen *Schwefelcadmium*. Das Salz $\text{CdJ}_2 \cdot 2 (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SJ}$ kann auch aus Tri-äthylsulfinjodür und Cadmiumjodid dargestellt werden. Es gleicht der Methylverbindung; sein Schmelzpunkt liegt bei 145°.

I. 0,7465 g Substanz gaben 0,8180 AgJ = 0,4419 J.

II. 0,7210 g „ „ 0,7890 AgJ = 0,4263 J.

	Berechnet für $\text{CdJ}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{18}\text{SJ}$	Gefunden	
		I.	II.
J	59,17	59,07	59,08.

Zinnsulfür gegen Jodmethyl.

Wenn Zinnsulfür mehrere Stunden hindurch mit Jodmethyl unter Zusatz von etwas Methylalkohol (5 g : 10 cbcm : 5 cbcm) auf 100° erhitzt wird, so verwandelt es sich vollständig in die langen gelben Nadeln von *Zinnjodür-Trimethylsulfinjodür* $\text{SnJ}_2 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SJ}$. Nebenbei entstehen reichliche Mengen von Dimethyläther. Das Doppelsalz löst sich in kaltem Wasser schwer; aus heissem krystallisirt es in feinen und langen gelben Nadeln. Es läßt sich überdies nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren; die heissen Lösungen trüben sich sehr schnell unter Abscheidung eines Zinnoxydhydrats. Auch beim Trocknen erleidet das Salz eine Veränderung; es färbt sich braun und

riecht dann sehr stark nach Methylsulfid. Aus diesem Grunde stimmen einige unserer analytischen Zahlen mit den berechneten nicht scharf überein.

Es ist nach dem Vorhergehenden kaum nöthig zu erwähnen, daß sich diese Verbindung auch aus Trimethylsulfinjodür und Zinnjodür oder Zinnchlorür gewinnen läßt.

- I. 0,4220 g Substanz lieferten 0,1100 SnO_2 = 0,0865 Sn.
 II. 0,8810 g " " 0,2390 " = 0,1880 "
 III. 0,7335 g " " 0,1936 " = 0,1523 "
 IV. 10,3055 g " wurden, in heißem Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt; das Filtrat vom Zinnsulfür, vorsichtig eingedampft, ergab 2,21 g Trimethylsulfinjodür anstatt der berechneten 3,6 g; aus dem Zinnsulfür entstanden 2,6400 SnO_2 = 2,0772 Sn.
 V. 1,1270 g Substanz lieferten, wie die vorigen Proben mit Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure abgeraucht, 0,3060 SnO_2 = 0,2408 Sn.
 VI. 0,9292 g Substanz lieferten 0,2522 SnO_2 = 0,1984 Sn.
 VII. 0,6560 g " " 0,1770 " = 0,1393 "
 VIII. 0,9225 g " " nach dem Behandeln mit Zink und Ammoniak 1,1150 AgJ = 0,6024 J.
 IX. 1,110 g Substanz lieferten 1,3330 AgJ = 0,7148 J.

Berechnet für		Gefunden						
$\text{SnJ}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_9\text{SJ}$		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
(Sn = 117,80)		VIII.				IX.		
Sn	20,51	20,50	21,34	20,76	20,16	21,36	21,35	21,23
J	66,10	65,30	—	—	—	64,34	—	—

Dreifach Schwefelarsen gegen Jodmethyl.

Bei mehrtägiger Einwirkung von Jodmethyl auf fein vertheiltes und trockenes, durch Fällung dargestelltes Arsensulfür (2 bis 2,5 Vol.-Th. auf 1 Th.) im geschlossenen Rohre bei 100° verschwindet nach und nach das Schwefelmetall vollständig. Vorübergehend wird es in eine rothe krystallinische Substanz verwandelt, von der später nochmals die Rede sein soll; schließlicly entsteht aus ihm eine blau- oder grünschwarze Masse, die aus kleinen, cantharidenartig glänzenden Krystallen

zusammengesetzt ist. Zur weiteren Verarbeitung wurde sie von dem unangegriffenen Jodmethyl getrennt, auf unglasirtes Porcellan gebracht und im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Ihr Gewicht betrug etwas mehr wie das sechsfache von dem des in Arbeit genommenen Schwefelarsens.

Da sie völlig einheitlich aussah und das abgegossene Jodmethyl bei der Destillation nur einen geringen, aus dunklen Nadeln bestehenden Rückstand hinterliefs, so lag es nahe, in ihr die Verbindung $\text{As}_2\text{J}_6 \cdot 3(\text{CH}_3)_3\text{SJ}$ zu vermuthen :



Dafür sprach auch die Ausbeute (theoretisch 6,2 g aus 1 g As_2S_3); ferner der Umstand, dafs sie durch siedenden Alkohol zum gröfsten Theil zu arseniger Säure, Arsenoxyjodid AsOJ und Trimethylsulfinjodür zersetzt wurde, von welch' letzterem wir hierbei 5 bis 6 g aus 20 g (nicht aus 20 g Schwefelarsen, wie in der auf Seite 256 erwähnten Notiz angegeben ist) erhielten.

Den Jodbestimmungen nach ist jedoch in diesem Producte noch eine jodreichere Verbindung enthalten, die unseren Versuchen nach höchst wahrscheinlich aus $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ besteht.

I. 0,9120 g Substanz wurden in Ammoniak unter Zusatz von schwefliger Säure gelöst. Die erwärmte Lösung wurde mit Silbernitrat und hierauf mit Salpetersäure versetzt und bis zum Verschwinden des Geruchs nach schwefliger Säure erwärmt. 1,3035 g $\text{AgJ} = 0,7043 \text{ J}$.

II. 0,8110 g Substanz gaben 1,1510 $\text{AgJ} = 0,6219 \text{ J}$.

III. 0,4065 g " " 0,5795 " = 0,3131 "

IV. 1,0660 g " " 1,5100 " = 0,8158 "

V. 0,4167 g " " 0,5854 " = 0,3163 "

VI. 0,6356 g " " 0,8965 " = 0,4844 "

Berechnet für		Gefunden					
$\text{As}_2\text{J}_6 \cdot 3 \text{C}_3\text{H}_9\text{SJ}$		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
J	74,95	77,22	76,67	77,02	76,53	75,90	76,21.

Auf folgende Weise haben wir das fragliche Doppelsalz von der jodreicheren Verbindung getrennt. Das schön kry-

stallisirte Reactionsproduct wurde fein zerrieben und einige Zeit mit kaltem Alkohol behandelt; die braune, von ungelöster Substanz abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit wenig Wasser versetzt, so dafs eine braune Trübung entstand; hierauf überliessen wir sie in verschlossener Flasche und im Dunkeln einige Zeit sich selbst. Wir erhielten derart lange, blauschwarze Nadeln, die mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet wurden. Die Mutterlaugen, auf gleiche Weise behandelt, lieferten abermals blauschwarze Krystalle; aus der von ihnen getrennten Lösung scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein schwarzes, blaugrün schimmerndes Oel ab, welches über P_2O_5 nach und nach krystallinisch erstarrt.

I.	0,3430 g Substanz (1. Kryst.)	lieferten	0,4720 AgJ = 0,2550 J.
II.	0,3220 g " (2. ")	"	0,4420 " = 0,2388 "
	Berechnet für $As_2J_6 \cdot 3 C_3H_9SJ$		Gefunden
			I. II.
J	74,95		74,35 74,16.

Die nämliche Verbindung erhielten wir, als eine Lösung von *arsenigsaurem Natrium* mit *Trimethylsulfinjodür* und *Jodwasserstoffsäure* (farblos) versetzt wurde.

	0,5605 g Substanz	lieferten	0,7700 AgJ = 0,4160 J.
	Berechnet für $As_2J_6 \cdot 3 C_3H_9SJ$		Gefunden
J	74,95		74,22.

Von den Doppelverbindungen des Arsenjodürs gilt überdies dasselbe, was Kraut von den Jodwismuthverbindungen organischer Jodide, z. B. von Triäthylsulfinjodür, angiebt *) : dafs ihre Zusammensetzung häufig von dem Verhältnifs des Fällungsmittels abhängt und dafs sie in seltenen Fällen ausgewaschen und wiederholt umkrystallisirt werden können, ohne ihre Zu-

*) Diese Annalen **210**, 327.

sammensetzung zu ändern. Auch wir haben aus dem soeben beschriebenen Salze durch Umkrystallisiren aus Wasser, oder aus Arsenjodür und Trimethylsulfinjodür bei Anwendung verdünnterer Lösungen Doppelsalze erhalten, in denen das Verhältnifs von Metalljodid und Sulfinjodid ein anderes war. Aeufserlich gleichen sich diese Salze vollständig. Ein näheres Studium derselben lag nicht in unserer Absicht und wir beschränken uns darauf, die folgenden Analysen mitzutheilen.

I. 0,7170 g Substanz (aus As_2J_6 und $\text{C}_3\text{H}_9\text{SJ}$ direct erhalten)			
lieferten 1,0610 AgJ = 0,5732 J.			
II. 0,4030 g Substanz (durch Umkrystallisiren von $\text{As}_2\text{J}_6 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_9\text{SJ}$)			
lieferten 0,5830 AgJ = 0,3150 J.			
III. 0,3550 g Substanz (wie II.) lieferten 0,5100 AgJ = 0,2755 J.			
Berechnet für		Gefunden	
$\text{As}_2\text{J}_6 \cdot \text{C}_3\text{H}_9\text{SJ}$		I.	II.
$2\text{As}_2\text{J}_6 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_9\text{SJ}$		III.	
J		79,94	78,16
			77,77.

Besondere Schwierigkeiten hat es uns anfangs bereitet, die Natur der jodreicheren Verbindung in dem Producte aus Jodmethyl und Schwefelarsen festzustellen. Wir vermutheten, dafs hier *Methylarsentetrajodid* CH_3AsJ_4 , resp. ein Doppelsalz desselben mit Trimethylsulfinjodür vorliege; so lange wir aber auf die Angaben von G. Meyer *) über das entsprechende Sulfid CH_3AsS_2 angewiesen waren, gelang es uns nicht, zu einem entscheidenden Resultate zu kommen. Dies wurde aber sofort möglich, nachdem Klinger und Kreutz die Meyer'schen Angaben berichtigt und die Eigenschaften des bis dahin unbekannten Tetrajodids kennen gelehrt hatten **). Wir haben es nun in jener Substanz auf zweifache Weise nachgewiesen. 1) Der oben erwähnte, aus der alkoholischen Lösung des Reactionsproductes zuletzt abgeschiedene Theil wurde mit wässriger schwefliger Säure er-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1439.

) Diese Annalen **249, 147.

wärmt, bis der Geruch nach derselben verschwunden war. In der farblosen Lösung erzeugte Schwefelwasserstoff einen fast rein weissen, flockigen Niederschlag, aus dem durch Alkohol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht das in Blättchen vom Schmelzpunkt 110^0 krystallisirende *Methylarsensulfid* CH_3AsS erhalten werden konnte.

2) Am bequemsten gelingt der Nachweis folgendermaassen. Das Reactionsproduct wird mit warmem Methyljodid behandelt. Von der braunen Lösung destillirt man das Methyljodid ab. Der aus braunen Nadeln oder braunschwarzem Oel bestehende Rückstand wird nun in alkoholisch-salzsaurer heifser Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Disulfid in Oeltropfen ab *).

Auch in dem Jodmethyl, welches bei der Einwirkung auf Schwefelarsen unverändert bleibt, ist die gesuchte Verbindung aufgelöst. Die braunen Nadeln, die es beim Verdunsten hinterlässt, lösen sich in Ammoniak; in dieser Lösung erzeugt Calciumchlorid in der Kälte nur eine geringe flockige Ausscheidung; die davon abfiltrirte Flüssigkeit trübt sich beim Erwärmen sofort durch *methyllarsensaures Calcium*, welches wir schliesslich in das charakteristische Silbersalz überführten.

Die Bildung von Methylarsentetrajodid aus Schwefelarsen und Jodmethyl ist wohl hierdurch mit genügender Sicherheit nachgewiesen. Diese Einwirkung verläuft überdies in mehreren Phasen. Wenn Schwefelarsen bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit mit Jodmethyl in Berührung bleibt, so verwandelt es sich in ein orangerotheres krystallinisches Pulver, das wir jedoch von unverändertem Sulfür nicht zu trennen vermochten. Es entsteht auch vorübergehend bei 100^0 , wie wir bereits oben erwähnten. Sein Schwefelgehalt schwankt zwischen 16

*) Von etwa beigemengtem Schwefelarsen kann es leicht durch Chloroform getrennt werden.

und 18 pC. (gef. 16,38; 17,04; 17,19; 17,67 bei verschiedenen Präparaten), sein Jodgehalt zwischen 36 und 39 pC. (gef. 36,89; 37,36; 38,8); eine einfache Formel läßt sich hieraus nicht ableiten.

In welchem Stadium der Reaction die Anlagerung von Methyljodid an Arsen erfolgt, können wir bis jetzt nicht angeben; doch haben wir festgestellt, daß Arsenjodür durch Jodmethyl bei 100° auch nach langer Zeit nicht verändert worden war.

Schließlich wollen wir noch eines sehr eigenthümlichen Verhaltens des Doppelsalzgemenges gegen Ammoniak Erwähnung thun. 5 g des ersteren wurden mit 40 ccm concentrirter Ammoniaklösung übergossen. Die Verbindung löst sich bei gelindem Erwärmen mit tiefbrauner Farbe bis auf einige schwarze Flocken, die sich, filtrirt und getrocknet, wie Jodstickstoff verhielten; aus dem Filtrate schieden sich beim Erkalten violett schimmernde schwarze Krystalle ab, die abfiltrirt und mit verdünntem Ammoniak gewaschen wurden. Beim Trocknen an der Luft verloren sie an Glanz und bräunten sich oberflächlich; bei der leisesten Berührung explodirten sie mit großer Heftigkeit.

Auf diese Verhältnisse soll später in einer zweiten Abhandlung über die Einwirkung von Jodalkylen auf arsenigsaure Salze nochmals zurückgekommen werden.
