

Es ist uns eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Hrn. Hofrath Prof. Dr. Hilger für die freundliche Unterstützung unseren verbindlichsten Dank auszusprechen. Wir bemerken noch, dass vorliegende Arbeit im vorigen Jahre im Laboratorium für angew. Chemie der Universität München ausgeführt wurde.

Frankfurt a. M., im März 1900.

### 135. Daniel Strömholm: Ueber einige Sulfin- und Thetin-Verbindungen.

(Eingegangen am 16. März.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Cleve habe ich mich seit mehreren Jahren mit der Untersuchung von Sulfin- und Thetin-Verbindungen beschäftigt. Der Hauptzweck war, solche Derivate des »vierwerthigen« Schwefels darzustellen, die vielleicht die Entstehung von Raumisomeren derselben Art wie bei den Kohlenstoffverbindungen gestatten könnten. Die Frage, ob solche Isomeren existiren, hat ja doch nicht bestimmt entschieden werden können. Die während der Dauer der Arbeit dargestellten neuen Sulfine und Thetine werden im Folgenden beschrieben; einige ihrer Derivate, die Quecksilberchlorid-doppelsalze, sind schon früher (diese Berichte 31, 2283) beschrieben, und es mag bemerkt werden, dass mehrere der im Folgenden beschriebenen Sulfine nur wegen der Quecksilberchloriddoppelsalze dargestellt sind. Die Untersuchung ist schon schwedisch in meiner Doctordissertation (Upsala 1899) mitgetheilt.

Ein grosser Theil der untersuchten Sulfine und Thetine hat die Formel  $R'R''R'''SAc$ . Bei solchen Verbindungen könnten aus mehreren Gründen Isomerien gedacht werden. — Die Valenzen des Schwefels könnten ungleichwerthig sein, sodass je nach der Ordnung, in welcher die organischen Radicale eingeführt werden, verschiedene Isomere entstehen könnten. Eine solche Hypothese wurde für den Kohlenstoff von Henry widerlegt; bezüglich des Schwefels sind die Beweise, die man früher (F. Krüger u. A.) als für die Existenz solcher Isomeren vorliegend angesehen hat, von Klinger und Maassen entkräftet worden. Bei meinen Arbeiten habe ich keine Thatsachen gefunden, die eine Untersuchung von diesem Gesichtspunkte aus veranlassen könnten. — Wenn die mit dem Schwefel verbundenen Radicale in einer Ebene lägen, sodass die Formel  $\begin{matrix} R' & R'' \\ R'' & S \\ & Ac \end{matrix}$  auch die Raumconfiguration ausdrückte, sollten

drei verschiedene Isomere existiren können, je nachdem das Säureradical seinen Platz gegenüber einem der drei verschiedenen organischen Radicale findet. Schon Verbindungen  $R'_2R''S\text{Ac}$  sollten dann in zwei Formen existiren können. Eine solche Hypothese würde streng widerlegt werden, wenn eine Verbindung  $R'R''R'''S\text{Ac}$  (am besten ein Methyläthylthetinsalz) auf alle drei denkbare Darstellungsweisen unter Umständen, die »Umlagerungen« ausschließen, dargestellt, nur in einer Form erhalten würde. Ein solcher Versuch ist zwar nicht angestellt, doch ist es einleuchtend, dass immer bei der Addition eines Jodides  $R'J$  zum Sulfide  $R''R'''S$  zwei isomere, gegen einander wohl nicht sehr begünstigte Sulfinjodide entstehen könnten; bei den zahlreichen derartigen Reactionen, die ich untersucht habe, wurden niemals Andeutungen von Isomeren aufgefunden. Die Hypothese dürfte, wie bei dem Kohlenstoff so auch bei dem Schwefel, ausgeschlossen sein.

In der Nichtexistenz oben erwähnter Isomerien waltet Analogie zwischen den Verbindungen des Schwefels und des Kohlenstoffs ob. Wäre diese vollständig, so sollten bei den Schwefelverbindungen Isomerien einer dritten Art vorliegen, und zwar diejenigen, die gewöhnlich Stereoisomerien genannt werden. Im Allgemeinen wird auch angenommen, dass die Sulfinverbindungen von vierwerthigem Schwefel deriviren, also von der Formel  $R_3 : S^{\text{IV}} . \text{Ac}$  sind, eben wie die Ammoniumbasen von fünfwerthigem Stickstoff u. s. f. Da man, wie gleich erwähnt sei, nicht annehmen darf, dass die Radicale in einer Ebene liegen, wird man zur Annahme einer, der für die Kohlenstoffverbindungen gebräuchlichen mehr oder weniger ähnlichen, Tetraëderformel gebracht, welche Stereoisomerien erbeischt. Doch giebt es, wie schon in der Litteratur bemerkt ist, Thatsachen, die andere Formeln für die grosse Gruppe, welche die Sulfin-, Ammonium-, Jodonium-Verbindungen u. s. f. einschliesst, erwünscht machen. Die nahe Analogie, die Formeln wie  $R_3S\text{Ac}$ ,  $R_4N\text{Ac}$  einerseits,  $R_3Pb\text{Ac}$ ,  $R_3Sn\text{Ac}$ ,  $R_3Si\text{Ac}$  u. s. f. andererseits zeigt, existirt in der Wirklichkeit garnicht. Bei allen diesen Elementen niederer Valenz (mit Ausnahme des Talliums) hat das negative Radical durch einen Kohlenwasserstoff ersetzt werden können, dagegen sind keine Tetraalkylderivate der Elemente der Schwefelgruppe, Pentaalkylderivate der Elemente der Stickstoffgruppe bekannt (von Cahours' und Buckton's nie bestätigten Angaben über Pentamethylarsen und Pentamethylantimon abgesehen). Die Hydrate  $R_3S.OH$ ,  $R_4N.OH$ ,  $R_2J.OH$  u. s. f. sind Basen von der Stärke der Alkalien (doch sagen Michaelis und Godchaux [diese Berichte 24, 757], das Hydrat  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{S.OH}$  absorbire an der Luft keine Kohlensäure), dagegen sind  $R_3C.OH$  und  $R_3Si.OH$  keine Basen,  $R_3Sn.OH$  (und  $\text{RHg.OH}$ ) nach Bredig nur sehr

schwache Basen. Die gewöhnliche Erklärung, es sei die Anhäufung positiver Kohlenwasserstoffradicale, welche den Elementen Schwefel, Stickstoff, Jod den stark positiven Charakter in obigen Verbindungen giebt, wird nicht durch das Verhalten oben erwähnter Verbindungen von C, Si, Sn oder solcher Körper, wie  $R_2NCl$ ,  $R_2SCl_2$ , gestützt, während Körper wie  $(CH_3)_3(CH_2J)N \cdot OH$ ,  $(C_6H_5)_2J \cdot OH$ , Diazoniumhydrate u. s. f. noch beinahe von der Stärke der Alkalien sind. Eine solche Analogie mit den Verbindungen der Elemente der Kohlenstoffreihe u. s. f. wird nicht von Werner's Formeln gefordert. Nach diesen, die für die Ammoniumbasen entwickelt sind (Zeitschr. für anorg. Chemie 3, 330), ist das saure Radical nicht unmittelbar an das Schwefelatom gebunden, das nur mit den drei organischen Radicalen in Verbindung

steht; die Formel würde also  $\begin{matrix} R \\ S \\ R \end{matrix}$ , Ac sein. Werner's Formel

macht die einzige gewisse Ausnahme von der Regel, dass ein Atom nur zum Aufnehmen einer Art Electricität geneigt ist, hinfällig. Diese Formel könnte auch zu folgender Ueberlegung veranlassen: au

der Oberfläche des Ions  $\begin{matrix} CH_3 \\ S \\ CH_3 \end{matrix}$  ist die Electricität gleichmässig

vertheilt, auf  $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3-Sn \\ CH_3 \end{matrix}$  (wie auf einem mit einer Spitze versehenen

Leiter), auf einem kleinen Raume, bei dem Valenzpunkte des Sn-Atoms, dicht angehäuft, daher in einer Richtung die Anziehung auf negativ geladene Ionen gross, die Base also schwach; doch bringt bei dem grundstoffähnlichen Verhalten der an Ionen gebundenen Electricität eine solche sonst zu interessanten Erweiterungen fähige Annahme wenig Vortheil.

Wenn die Valenzformel die richtige wäre, sollte man (unter Voraussetzung, dass die Umlagerungen, Inactivirungen u. s. f., die bei den Kohlenstoffverbindungen bei höherer Temperatur stattfinden, nicht bei den Sulfinen schon freiwillig zu Stande kommen) folgende Isomeriefälle auffinden.

1. Eine Verbindung  $\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix} S \begin{matrix} R''' \\ Ac \end{matrix}$  sollte sich in zwei Isomere von entgegengesetztem optischem Drehungsvermögen spalten lassen.

2. Eine Verbindung  $R' \cdot S \begin{matrix} Ac \\ (CR_2)_x \\ R'' \end{matrix} \cdot S \begin{matrix} Ac \\ R' \\ R'' \end{matrix}$ , und

3. eine Verbindung  $R' \cdot C \begin{matrix} R'' \\ (CR_2)_x \\ R''' \end{matrix} \cdot S \begin{matrix} Ac \\ R'' \\ R' \end{matrix}$  sollten ähnliche Isomerieverhältnisse wie die Weinsäuren zeigen.



Betreffend das Verhalten der Sulfine im Uebrigen mag Folgendes bemerkt werden. Wie Klinger und Maassen gezeigt haben, muss man, um Sulfine mit gemischten Radicalen in reinem Zustande zu erhalten, die Reactionsmasse (ein Gemisch eines Sulfides und eines Alkylhaloids) bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen; beim Erwärmen treten »Umlagerungen« ein. Bei Zimmertemperatur sind es nur Methyljodid und Bromessigsäure, die sich einigermaassen schnell zu Sulfiden addiren. Nur in einem von mir untersuchten Falle tritt »Umlagerung« schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, nämlich wenn Benzylgruppen zugegen sind, was schon Schöller (diese Berichte 7, 1274) bemerkt hat.  $R(C_7H_7)S$  und  $CH_3J$  geben beim Stehenlassen sowohl 1.  $R(C_7H_7)(CH_3)SJ$  als 2.  $R(CH_3)_2SJ$  und  $C_7H_7J$ . Auch bei der Addition von Jodmethyl zu Aethyloctylsulfid tritt eine geringfügige »Umlagerung« ein. — Chloracetal, Vinylbromid, Glykolchlorhydrin, Phenacylbromid reagiren nicht einmal bei  $100^\circ$  mit Methylsulfid. Sulfide, welche am Schwefel ein doppelgebundenes Kohlenstoffatom enthalten, reagiren nicht mit Jodmethyl. So Thiophenderivate (V. Meyer) [dagegen reagiren Tetrahydro-Thiophenderivate (siehe unten)], ferner Sulfide mit aromatischem Radical (dieses wird schon von V. Meyer bemerkt, ich habe es bei Aethylphenylsulfid bestätigen können) und auch Vinyläthylsulfid (siehe unten). Doch behauptet Mansfeld (diese Berichte 19, 2662), die Verbindung  $CH_3.S.CH_2.CH_2.S.CH:CH_2$  addire zwei Mol. Jodmethyl; weil die Reaction nur beim Erhitzen auf  $100^\circ$  stattfindet, wobei wohl »Umlagerungen« eintreten müssen, ist indess die Existenz der Verbindung sehr zweifelhaft. (Vinyläthylsulfid, das bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Methylsulfid reagirt, reagirt bei  $50^\circ$ , aber nur unter »Umlagerung«.) — Die Sulfide,  $\begin{matrix} CH_2.S \\ CH_2.S \end{matrix} > CH.R$ , addiren ein Mol. Jodmethyl, aber die entstandenen Körper haben Eigenschaften, die von denjenigen der Sulfinjodide völlig abweichen. Sie werden später beschrieben. Die Zahl darstellbarer Sulfinkörper ist also im Vergleich mit den Ammoniumkörpern sehr beschränkt, was wohl hauptsächlich davon herrührt, dass die Sulfinverbindungen viel leichter als die Ammoniumverbindungen zerfallen.

Die Löslichkeitsbestimmungen sind nach V. Meyer (diese Berichte 7, 998), die Bestimmungen von Schwefel und oft auch von Chlor nach Klason's Methode ausgeführt.

#### Trimethylsulfinverbindungen.

Die folgenden, gelegentlich gemachten Beobachtungen mögen hier angeführt werden. Das Jodid kocht einige Grade über  $200^\circ$  weg, ohne vorher zu schmelzen. Das Pikrat schmilzt bei  $193^\circ$ . Das Bitartrat wird nach längerem Stehenlassen der syrupdicken Lösung im Exsiccator

in schönen, ausserordentlich zerfliesslichen Blättern erhalten. Die Verbindung  $C_2H_4O_2 \left\langle \begin{array}{l} CO_2(SbO) \\ CO_2 \cdot S(CH_3)_3 \end{array} \right. + \frac{1}{2}H_2O$  (Brechweinstein des Trimethylsulfins) wurde folgendermaassen erhalten: eine Lösung des Sulfinbitartrats wurde mit Antimonoxyd gekocht, bis nichts weiter in Lösung ging; die filtrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne eingedampft, da eine anfangs gelatinöse, bald krystallinisch werdende, gelbe Masse zurückblieb, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein weiss erhalten wurde.

$C_7H_{13}SO_7Sb + \frac{1}{2}H_2O$ . Ber.  $H_2O$  2.44, Sb 32.44.  
Gef. » 2.64, » 32.43.

$(CH_3)_3SbCl + SnCl_2$ . Diese Verbindung scheint das metallreichste Doppelsalz des Sulfinchlorids mit Zinnchlorür sein, das dargestellt werden kann. Aus Lösungen von den Zusammensetzungen  $(CH_3)_3SbCl : SnCl_2 = 1 : 2$  und  $1 : 10$  wurde ein identisches Product erhalten; beim Erkalten der ziemlich concentrirten Lösungen fiel eine voluminöse Krystallmasse aus; die Substanz fing bei  $216^\circ$  an zu schmelzen und zersetzte sich bald danach.

$C_3H_9SSnCl_3$ . Ber. Sn 39.21. Gef. Sn 39.75.

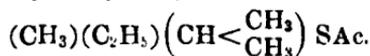
$(CH_3)_3SbCl + PbCl_2$ . Eine concentrirte Lösung des Sulfinchlorids wurde mit wenig (etwa  $\frac{1}{4}$  Mol.) Bleichlorid gekocht, um ein sehr sulfereiches Doppelsalz zu bekommen; aus der filtrirten Lösung fielen feine, schwer lösliche Nadeln von hohem Schmelzpunkt aus.

$C_3H_9SPbCl_3$ . Ber. Pb 53.00. Gef. Pb 52.51.

Löslichkeitsbestimmungen einiger Sulfinchloroplatinate.

Trimethylsulfinchloroplatinat. Eine Lösung von  $16^\circ$  hielt 0.47 pCt. Salz. Dimethyläthylsulfinchloroplatinat. Lösungen von  $16^\circ$  hielten 3.51 und 3.35 pCt. Salz. Methyläthylsulfinchloroplatinat. Eine Lösung von  $16^\circ$  hielt 2.42 pCt. Salz. Triäthylsulfinchloroplatinat. Eine Lösung von  $16^\circ$  hielt 1.98 pCt. Salz. Nach Dehn löst sich ein Theil in 30 Theilen Wasser von  $20.7^\circ$ , in 3—4 Theilen Wasser von  $100^\circ$ .

Methyläthylisopropylsulfinverbindungen.



Als eine Mischung äquivalenter Mengen von Aethylmercaptanatrium und Isopropyljodid im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  erbitzt wurde, wurde Aethylisopropylsulfid als eine wasserhelle, bei  $103-104^\circ$  (uncorr.) siedende Flüssigkeit erhalten. Es wurde mit 1 Mol. Jodmethyl vermischt; die Mischung erstarrte, nachdem sie einige Tage bei Zimmertemperatur gestanden hatte, zur festen, weissen Masse; diese wurde mit trockenem Aether gewaschen und auf Porzellan getrocknet. Das Sulfinjodid wurde so als rein weisse Masse erhalten,

die an der Luft schnell gelb wurde. Es ist äusserst zerfliesslich und schmilzt schon auf dem Wasserbade.

$2\text{C}_6\text{H}_{15}\text{SJ} + \text{CdJ}_2$  fiel als eine weisse, harzige Masse aus, als Lösungen berechneter Mengen der Componenten gemischt wurden; aus der Mutterlauge wurde beim starken Eindunsten nur eine sehr geringfügige Menge Harz erhalten. Das Salz krystallisirte aus warmem Alkohol als eine voluminöse Krystallmasse aus. Es schmolz bei  $166^\circ$  unter Gasentwicklung.

$2\text{C}_6\text{H}_{15}\text{SJ} + \text{CdJ}_2$ . Ber. Cd 13.06. Gef. Cd 13.17.

Das Chloroplatinat,  $[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{S}]_2\text{PtCl}_6$ , krystallisirt in grossen, rothgelben Krystallen mit den Flächen (111)(001)(100)(010); gewöhnlich sind nur die Flächen (111) und (010) ausgebildet. Der Winkel zwischen den Axelplänen ist ungefähr  $90^\circ$  und das Krystallsystem ist wahrscheinlich rhombisch, aber die Flächen waren so geritzt, dass eine genaue Messung unmöglich war. — Eine gesättigte Lösung von  $12^\circ$  hielt 4.84 pCt. Substanz, eine solche von  $17^\circ$  hielt 6.40 pCt. Substanz. — Das Salz schmolz unter Zersetzung bei etwa  $171^\circ$ ; wenn das Bad im Voraus auf  $160^\circ$  erwärmt war, schmolz das Salz bei  $175-176^\circ$ ; beim längeren Erhitzen im Luftbade schmolz es schon bei  $140^\circ$  (siehe unten).

$(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{S})_2\text{PtCl}_6$ . Ber. S 9.90, Cl 32.97, Pt 30.18.

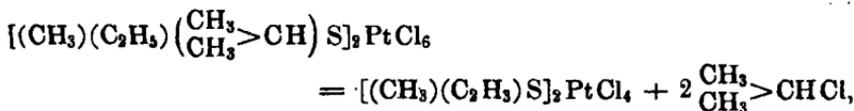
Gef. » 9.92, » 33.02, » 30.00, 30.31.

Das Chloroplatinat erlitt keine Gewichtsabnahme bei  $100^\circ$ , bei  $140^\circ$  schmolz es unter langsamer Gasentwicklung und nach einiger Zeit blieb eine rein gelbe, feste Masse zurück. Wenn das Erhitzen in einer Retorte vorgenommen war, sammelte sich in der Vorlage eine farblose Flüssigkeit von süslichem ätherischem Geruch, die bei  $35-36^\circ$  sott; Isopropylchlorid siedet nach Linnemann bei  $36-38^\circ$ . Nur sehr kleine Mengen eines uncondensirbaren Gases gingen beim Versuche weg. Der Gewichtsverlust betrug 24.09 pCt., während sich für 2 Mol.  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$  ein Verlust von 24.30 pCt. berechnet. Die rückständige gelbe Substanz war in Wasser völlig unlöslich, in Chloroform aber leicht löslich, sie schmolz bei  $163^\circ$  zur klaren, gelbrothen Flüssigkeit. Die Zusammensetzung entspricht der Formel  $[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{S}]_2\text{PtCl}_4$ , und der Körper dürfte zu den Blomstrand'schen Platinsulfverbindungen gehören.

$(\text{C}_3\text{H}_8\text{S})_2\text{PtCl}_4$ . Ber. Cl 29.04, Pt 39.88.

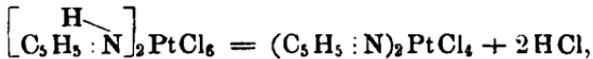
Gef. » 28.76, » 39.90, 39.90.

Der Reactionsverlauf:



bietet eine gewisse Analogie mit der sogenannten Anderson'schen

Reaction, die Zersetzung des Chloroplatinats des Pyridinhydrochlorids nach folgender Gleichung:



dar. Die Reaction ist nur bei diesem Sulfine studirt, im Allgemeinen zersetzen sich jedoch die Chloroplatinate von Sulfinen, welche die Gruppe  $\text{R}_2\text{CH}$ . an Schwefel gebunden enthalten, leicht unter Entwicklung eines süßlichen Geruches, der wohl von Alkylchlorid herrührt.

Das Goldchloriddoppelsalz wurde beim langsamen Verdunsten der Lösung in bis 2 cm-langen, haarfeinen Krystallen erhalten.

Das Chlorstannat,  $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{S})_2\text{SnCl}_6$  erschien in wohl ausgebildeten, ziemlich leicht löslichen Krystallen, die im Luftbade bei  $190^\circ$  unter gänzlicher Zersetzung schmolzen.



Die Salze  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{S}\text{Cl} + 2\text{HgCl}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{S}\text{Cl} + 6\text{HgCl}_2$  sind schon (l. c.) beschrieben.

Ich will hier die Versuche zusammenstellen, die ich gemacht habe, um das Sulfin in optische Isomere zu spalten und bemerke nur, dass die meisten Versuche, die mit diesem Sulfin gemacht worden sind, auch bei anderen Körpern, besonders bei Methyläthylisobutylsulfid und Methyläthylthetin ausgeführt sind. — Reincultivirtes *Penicillium glaucum* wurde in  $1/10$ -,  $1/5$ - und 1-procentigen Lösungen des Sulfinchlorides, mit den üblichen Nährsalzen versetzt, ausgesät. Der Pilz wuchs anfangs ein wenig, wahrscheinlich auf beim Aussäen mitgerissener Substanz, aber das Wachsen hörte bald auf. Das Sulfinsalz scheint zwar nicht für den Pilz giftig zu sein, aber auch nicht zu seiner Nahrung dienen zu können. — Das Bitartrat wurde gewöhnlich als unkrystallisirbarer Syrup erhalten. Nur einmal setzten sich aus einer kleinen Menge, die während Monaten im Exsiccator gestanden, einige Kryställchen ab; diese sowohl wie die Mutterlauge wurden in Chloroplatinate verwandelt, welche sich mit dem gewöhnlichen völlig identisch erwiesen. Von keinem anderen Sulfine mit einem »asymmetrischen« Schwefelatom habe ich ein krystallisirtes Bitartrat erhalten. Zusatz von Strychninbitartrat war von keinem Erfolge. Als die Lösung des Bitartrats mit Natronlauge neutralisirt wurde, krystallisirte endlich bei Zimmertemperatur wie auf dem Wasserbade Natriumtartrat aus; mit Aethylamin wurde ein unkrystallisirbarer Syrup erhalten, mit Dimethylanilin ein Syrup, der endlich vollständig zur festen Masse erstarrte.

Methyläthylnormalpropylsulfidverbindungen,



Aethyl-*n*-propylsulfid (aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa} + \text{C}_3\text{H}_7\text{J}$  bei  $100^\circ$ ) siedet bei  $115$ — $117^\circ$  (uncorr.). Es vereinigt sich mit Jodmethyl zum unkryst-

stallisirbaren Jodid. Das Chloroplatinat krystallisirt in schönen, licht rothgelben Krystallen. Das Krystallsystem ist monosymmetrisch.  $a : b : c = 1.733 \cdot 1 : 1.712$ ;  $\beta = 81^\circ 54'$ ; Flächen (100)(001)(111);  $100 : 111 = 66^\circ 39'$ ;  $111 : 111 = 53^\circ 17'$ ;  $001 : 111 = 66^\circ 15'$ ;  $111 : 111 = 53^\circ 28'$ . Eine Lösung von  $14^\circ$  hielt 1.36 pCt. Substanz, eine solche von  $17^\circ$  hielt 1.55 pCt. Das Salz zersetzt sich im Luftbade bei  $140^\circ$ , aber ohne ein solches Product wie das Methyläthyl-*i*-propylsulfinsalz zu liefern.

$(C_6H_{15}S)_2PtCl_6$ . Ber. Pt 30.18. Gef. Pt 30.06.

Das Chlorostannat krystallisirte aus einer ziemlich concentrirten Lösung in kleinen, glasglänzenden Krystallen vom Schmp.  $220^\circ$ .

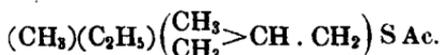
$(C_6H_{15}S)_2SnCl_6$ . Ber. Sn 20.74. Gef. Sn 20.83.

Methyläthylnormalbutylsulfinchloroplatinat,  
 $[(CH_3)(C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)S]_2PtCl_6$ .

Undeutlich ausgebildete Krystalle. Die Lösung von  $16^\circ$  hielt 3.36 pCt. Substanz.

$(C_7H_{17}S)_2PtCl_6$ . Ber. Pt 28.93. Gef. Pt 28.95.

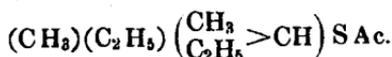
Methyläthylisobutylsulfverbindungen,



Aethyl-*i*-butylsulfid wurde erhalten, als  $C_2H_5SNa + C_4H_9Br$  auf  $105^\circ$  erhitzt wurden, dagegen nicht völlig rein, wenn eine Alkoholösung von  $C_4H_9SK + C_2H_5Br$  in einer Druckflasche auf  $100^\circ$  erhitzt wurde. Es sott bei  $129-132^\circ$  (uncorr.) und gab mit Jodmethyl ein öliges Jodid. Das Chloroplatinat krystallisirte in glänzenden, rothbraunen Krystallen des monosymmetrischen Systems.  $a : b : c = 1.0230 : 1 : 0.8880$ ;  $\beta = 83^\circ 38'$ ; Flächen (100)(010)(111);  $100 : 111 = 60^\circ 27'$ ;  $111 : 111 = 65^\circ 50'$ ;  $111 : 111 = 70^\circ 32'$ ;  $111 : 111 = 64^\circ 48'$ . Eine Lösung von  $14^\circ$  hielt 1.86 pCt. Substanz, eine solche von  $17^\circ$  hielt 1.97 pCt.

$(C_7H_{17}S)_2PtCl_6$ . Ber. Pt 28.93. Gef. Pt 28.65.

Methyläthylsecundärbutylsulfverbindungen,



$C_2H_5SNa + C_4HgJ$  reagirten nicht bei  $100^\circ$ ; bei  $125^\circ$  platzte das Rohr bei zwei Versuchen, was wohl auf Zersetzungsreactionen in der Reactionsmasse beruhte. Wenn eine Alkoholösung von  $C_4H_9SK + C_2H_5Br$  erhitzt wurde, trat Reaction ein. Das entstandene Sulfid vereinigte sich langsam mit Jodmethyl, das Jodid wurde in Chloroplatinat verwandelt. Dieses krystallisirte in regulären Octaëdern. Die ganze Krystallmasse bestand aus isotropen Krystallen, ebenso die

Krystallkruste, die aus der Mutterlauge erhalten wurde. Weil das Krystallsystem regulär ist, kann man nicht sicher entscheiden, ob die Masse einheitlich ist [das Sulfin könnte ja den Isomeriefall 3 (siehe oben) zeigen], aber das völlig homogene Aussehen macht dies sehr wahrscheinlich. Das Salz schmolz unter Entwicklung eines süßlichen Geruches (von Butylchlorid herrührend?). Eine gesättigte Lösung von 16° hielt 7.27 pCt. Substanz.

$(C_7H_{17}S)_2PtCl_6$ . Ber. Pt 28.93. Gef. Pt 29.07, 29.21.

Methyläthylamylsulfinchloroplatinat,  
 $[(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})S]_2PtCl_6$ .

Lange Prismen.

$(C_8H_{19}S)_2PtCl_6$ . Ber. Pt 27.77. Gef. Pt 27.39.

Methyläthylhexylsulfinverbindungen,  
 $(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_{13})S$ Ac.

Als Aethylmercaptannatrium und Hexyljodid (aus Mannit) im geschlossenen Rohr erhitzt wurden, reagierten sie noch nicht bei 165°, wohl aber bei 185°; in Alkohollösung reagierten Hexylmercaptankalium und Aethylbromid beim Kochen; die auf beiderlei Weise dargestellten Sulfide waren mit einander völlig identisch. Aethylhexylsulfid destillierte bei 170—176° über. Hexyljodid aus Mannit, ob es nun die gewöhnlich angenommene Formel  $CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot J$  oder die von Combes und Le Bel (Bull. soc. chim. [3] 7, 551) empfohlene Formel  $CH_3 \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_2 \cdot J \cdot CH_2 \cdot CH_3$  haben mag, enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (der entsprechende Alkohol ist auch in optisch activer Form erhalten worden); mithin könnte Methyläthylhexylsulfin den Isomeriefall 3 (siehe oben) zeigen.

Das Chloroplatinat wurde der fractionirten Krystallisation aus kaltem Wasser unterworfen. Da die aus Aethylhexylsulfid, auf den zwei oben erwähnten Weisen dargestellt, bereiteten Sulfine getrennt behandelt wurden, wurden zwei Reihen von Fractionirungen erhalten. Von der ersten bis zur letzten Fraction erwies sich das Salz homogen; die letzte Fraction bestand indess aus ziemlich undeutlich ausgebildeten Krystallen. Das Salz erscheint in kleinen, gelbrothen Prismen, nach den Zonen ab oder ac gestreckt; die Endbegrenzung ist gewöhnlich schlecht

c  
b a

Der Winkel  $a : b = 72^\circ 57'$ ;  $a : c =$  etwa  $67^\circ 8'$ ; die Auslöschungsschiefe gegen die Kante  $a : b$  ist etwa  $43^\circ$ , gegen  $a : c$  etwa  $37^\circ$ . Dieselben Krystalle wurden beim Umkrystallisiren aus lauwarmem Wasser erhalten, aus der Mutterlauge schossen gelbe Krystalle von etwas abweichendem Aussehen an, die sich indess mit den anderen

Fractionen identisch erwiesen und insbesondere dasselbe Quecksilberchloriddoppelsalz gaben. Vier verschiedene Fractionen des Chloroplatinats wurden in das Salz  $C_9H_{21}SCl + 3HgCl_2$  verwandelt; sie gaben alle völlig identische Producte vom Schmp. 78–80°. Beim Aufbewahren zersetzte sich das Chloroplatinat ein wenig unter Entwicklung eines süßlichen Geruches (Hexylchlorid?) und der Schmelzpunkt, der anfangs bei etwa 124° lag, sank allmählich. Wenn die Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde, entstanden beim freiwilligen Eindunsten halbflüssige Massen, beim längeren Erhitzen fiel Platin aus und die Flüssigkeit wurde entfärbt.

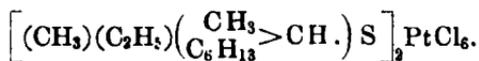
$(C_9H_{21}S)_2PtCl_6$ . Ber. C 29.58, H 5.76, Pt 26.71.

Gef. » 29.48, » 6.11, » 26.29, 26.35, 26.58.

$C_9H_{21}SCl + 3HgCl_2$ . Das Salz ist schwer frei vom Salze  $C_9H_{21}SCl + 6HgCl_2$  zu erhalten, das in kleinen, dicken Rhomboëdern von ziemlich hohem Schmelzpunkte erscheint; sonst ist das Salz völlig homogen; es besteht aus langen Krystallen ohne scharfe Endbegrenzung mit paralleler Auslöschung. Die Winkel in der Prismazone sind 57° 18', 39° 23', 34° 11', 49° 17'. Bis zur letzten Fraction wurde dasselbe Salz erhalten. Es schmolz bei 79–80° zu einer schwach trüben Flüssigkeit, die beim weiteren Erhitzen immer mehr getrübt wurde. Die Analyse ist schon (l. c.) mitgetheilt.

Es kann nicht bezweifelt werden, dass bei der Addition von Jodmethyl zu Aethylhexylsulfid nur ein Sulfinjodid entsteht; leider werden Umlagerungsversuche durch die Unbeständigkeit der Salze vereitelt.

Methyläthylsecundäroctylsulfinchloroplatinat,



Schwer löslicher, gelber Niederschlag; wird beim Kochen mit Wasser leicht zersetzt. Beim Auflösen in lauwarmem Wasser und Abdunsten bei Zimmertemperatur wurde eine völlig homogene Krystallmasse erhalten, die aus langen sechsseitigen Prismen, an den Enden von Domen begrenzt, bestand. Die Auslöschungsschiefe gegen die Prismenkante ist etwa 5–6°.

$(C_{11}H_{25}S)_2PtCl_6$ . Ber. Pt 24.81. Gef. Pt 25.12.

Aus der Mutterlauge wurden dieselben Krystalle erhalten, mit isotropen, wahrscheinlich octaëdrischen Krystallen gemischt, die sehr wahrscheinlich das Chloroplatinat des Dimethyläthylsulfins waren, weil eine Platinbestimmung dieser Fraction den hohen Werth 28.23 pCt. Pt. gab. Auch von diesem Sulfin wird bei der Bildungsreaction nur eine Form gebildet.

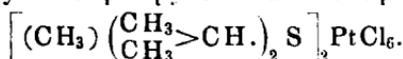
## Methyldinormalpropylsulfinchloroplatinat,



krystallisirt in rothgelben Krystallen; eine Lösung von 16° hielt 1.59 pCt. Substanz. Die Krystalle sind wahrscheinlich asymmetrisch.

(C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>S)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 28.93. Gef. Pt 28.76.

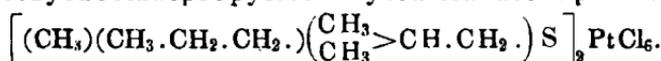
## Methyldiisopropylsulfinchloroplatinat,



Jodmethyl reagirt mit Di-*i*-propylsulfid sehr viel langsamer als mit Di-*n*-propylsulfid. Das Chloroplatinat krystallisirt in sehr schönen Krystallen des rhombischen Systems: a:b:c = 1.3500:1:1.3794; Flächen: (100)(010)(001)(011)(111); 100:111 = 59°3'; 001:011 = 54°3'. Das Salz ist in Wasser relativ sehr leicht löslich.

(C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>S)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 28.93. Gef. Pt 29.07.

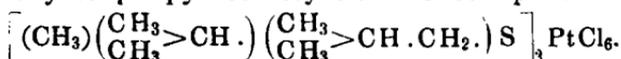
## Methylnormalpropylisobutylsulfinchloroplatinat,



Wohl ausgebildete Krystalle. Die Lösung von 16° hielt 1.30 pCt. Substanz.

(C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>S)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 27.77. Gef. Pt 27.61.

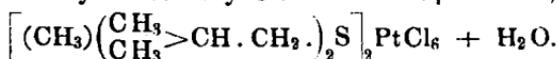
## Methylisopropylisobutylsulfinchloroplatinat,



Schöne rothbraune Krystalle. Die Lösung von 16° hielt 2 pCt. Substanz.

(C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>S)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 27.77. Gef. Pt 27.80.

## Methyldiisobutylsulfinchloroplatinat,



Gelbe Blättchen. Eine Lösung von 16° hielt 0.97 pCt. wasserfreie Substanz. Das Krystallwasser ging im Exsiccator weg.

(C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>S)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 2.41. Gef. H<sub>2</sub>O 2.20.

(C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>S)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 26.71. Gef. Pt 26.40.

Methyldiamylsulfinchloroplatinat, [(CH<sub>3</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>S]<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

(C<sub>11</sub>H<sub>25</sub>S)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 24.81. Gef. Pt 24.76.

Methyläthylbenzylsulfverbindungen, (CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)SAc. [Aethylenbenzylsulfid (Sdp. 218—224°, nach Märcker 214—218°) gab mit Jodmethyl einen rothen Syrup; der irritirende Geruch deutete auf die Anwesenheit von Benzyljodid. Die Masse wurde mit Wasser geschüttelt, das Wasserlösliche wurde in Chloroplatinat verwandelt, wobei das schwer lösliche Salz des Methyläthylbenzylsulfins ausfiel. Aus der Mutterlauge wurde Dimethyläthylsulfinchloroplatinat erhalten (ber. 33.05 pCt. Pt, gef. 33.24 und 33.38 pCt. Pt). Das Methyläthylbenzylsulfinchloroplatinat krystallisirte in kleinen, rothgelben Nadeln, die

bei 142—144° schmolzen. Nur die Prismazone ist wohl ausgebildet; der Auslöschungswinkel gegen die Prismakante ist 17—20°. Die Lösung von 13° hielt 0.14 pCt. Substanz.

$(C_{10}H_{15}S)_2PtCl_6$ . Ber. S 8.64, Pt 26.28.

Gef. » 8.81, » 26.09.

Das Salz enthielt also kein Dimethylbenzylsulfinsalz; beim Zerfallen des Jodids war also kein Aethyljodid und wahrscheinlich nur Benzyljodid gebildet worden.

Methylisopropylbenzylsulfinchloroplatinat,

$[(CH_3)(C_3H_7)(C_7H_7)S]_2PtCl_6$ ,

fiel in Form dünner, sehr schwer löslicher Blätter aus, die bei etwa 160° schmolzen.

$(C_{11}H_{17}S)_2PtCl_6$ . Ber. C 34.33, H 4.43, Pt 25.32.

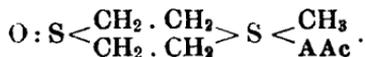
Gef. » 34.24, » 4.86, » 25.04.

Ich stelle hier die Löslichkeit der Chloroplatinate der Sulfine mit einfachen Kohlenwasserstoffradicalen zusammen. Die Temperatur ist 16°.

Chloroplatinat des Sulfin	Der procentische Gehalt der Lösung	Gramm Platin auf 1 kg Lösung
$(CH_3)_3S$ . . . . .	0.47	1.63
$(CH_3)_2(C_2H_5)S$ . . . . .	3.43	11.34
$(CH_3)(C_2H_5)_2S$ . . . . .	2.42	7.64
$(C_2H_5)_3S$ . . . . .	1.98	5.98
$(CH_3)(C_2H_5)(\begin{smallmatrix} CH_3 \\ \text{>CH} \end{smallmatrix})S$ , 4.84 pCt.		
bei 12°, 6.40 pCt. bei 17° . . . . .	[6.09]	18.38
$(CH_3)(C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot )S$ , 1.36 pCt. bei 14°, 1.55 pCt. bei 17° . . . . .	[1.49]	4.50
$(CH_3)(C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot )S$	3.36	9.72
$(CH_3)(C_2H_5)(\begin{smallmatrix} CH_3 \\ \text{>CH} \end{smallmatrix} \cdot CH_2 \cdot )S$ , 1.86 pCt. bei 14°, 1.97 pCt. bei 17° . . . . .	[1.93]	5.58
$(CH_3)(C_2H_5)(\begin{smallmatrix} CH_3 \cdot CH_2 \\ \text{>CH} \end{smallmatrix} \cdot )S$ . . . . .	7.27	21.03
$(CH_3)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot )_2S$ . . . . .	1.59	4.60
$(CH_3)(\begin{smallmatrix} CH_3 \\ \text{>CH} \end{smallmatrix} \cdot )_2S$ , ist relativ sehr leicht löslich . . . . .		
$(CH_3)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot )(\begin{smallmatrix} CH_3 \\ \text{>CH} \end{smallmatrix} \cdot CH_2 \cdot )S$	1.30	3.61
$(CH_3)(\begin{smallmatrix} CH_3 \\ \text{>CH} \end{smallmatrix} \cdot CH_2 \cdot )(\begin{smallmatrix} CH_3 \\ \text{>CH} \end{smallmatrix} \cdot CH_2 \cdot )S$	2.00	5.55
$(CH_3)(\begin{smallmatrix} CH_3 \\ \text{>CH} \end{smallmatrix} \cdot CH_2 \cdot )_2S$ , kryst. mit 1 H <sub>2</sub> O . . . . .	0.97	2.59
$(CH_3)(C_6H_{11})_2S$ . . . . .	0.40	0.99
$(CH_3)(C_2H_5)(C_7H_7)S$ , bei 13° . . . . .	0.14	0.37

Auffallend ist besonders die relativ hohe Löslichkeit von denjenigen Chloroplatinaten, die im Molekül eine oder zwei an Schwefel gebundene Methingruppen enthalten. Diese Atomgruppierung scheint auch erhöhend auf die Symmetrie der Krystalle zu wirken, da ja von den gemessenen Krystallen, abgesehen von den regulären Trimethyl- und Dimethyläthyl-Sulfinchloroplatinaten, die Mehrzahl monosymmetrisch ist und nur das Methyläthylisopropylsulfin Salz wahrscheinlich, das Methyläthylisopropylsulfin Salz sicher rhombisch und das Methyläthylsecundärbutylsulfin Salz sogar regulär krystallisiren.

Oxydiäthylendisulfidmethylsulfinverbindungen,



Bromid. Eine Wasserlösung des Diäthylendisulfidmethylsulfinbromids wurde mit einer wässrigen Lösung von zwei At.-Gew. Brom versetzt. Die farblose Lösung wurde stark concentrirt; das Salz schoss in weissen, leicht löslichen Krystallen an, die bei 181–184° unter Zersetzung schmolzen.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}_2\text{OBr}$ . Ber. Br 34.62. Gef. Br 34.46.

Chloroplatinat. Das Salz wurde mit einer zur völligen Lösung unzulänglichen Menge Wasser behandelt; die aus der filtrirten Lösung angeschossenen Krystalle waren nach dem Trocknen bei 100° wasserfrei.

$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}_2\text{O})_2\text{PtCl}_6$ . Ber. Pt 27.46. Gef. Pt 27.54.

Einwirkung von Chlor auf Diäthylendisulfidmethylsulfinchlorid.

Diese Reaction habe ich untersucht, um zu prüfen, ob ein Monochlorderivat, das auf Stereoisomerie untersucht werden konnte, zu erhalten wäre. Das einzige, wohl charakterisirte Product ist indess ein Dichlorderivat, das Monochlorderivat habe ich nicht in völlig reinem Zustande erhalten.

Monochlorderivat. In die Wasserlösung des Sulfinchlorids wurde Chlor unter Kühlung eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 4 Atomen Chlor entsprach. Dann wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingedunstet, der rückständige Syrup in Alkohol gelöst; auf Zusatz von Aether setzten sich dann sternförmige Krystallgruppen ab. Nachdem das Salz von Chlorwasserstoff befreit war, konnte es auch aus concentrirter Wasserlösung krystallisiren. Es zersetzte sich bei 140°.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2\text{OCl}_2$ . Ber. Cl 32.13. Gef. Cl 32.95.

Dichlorderivat. Als 4 Atome Chlor aufgenommen waren, ging die Einwirkung schwerer; daher wurde der Kolben aus dem Kühlwasser herausgenommen. Allmählich setzten sich weisse, schwer lösliche Krystalle ab; mehr wurde beim Eindunsten der Lösung im

Vacuum erhalten. Aus 7 g Sulfinchlorid wurden 3.5 g erhalten. Das Salz zersetzte sich bei etwa 167°.

$C_5H_9S_2OCl_3$ . Ber. Cl 41.77. Gef. Cl 41.72.

Das Chloroplatinat ist ein rothgelber Niederschlag.

$(C_5H_9S_2OCl_3)_2 PtCl_6$ . Ber. Pt 22.99. Gef. Pt 23.11.

Es scheint, als ob der Reactionsverlauf einigermaassen analog mit der Einwirkung von Chlor auf Diäthylendisulfid sei, wobei schwer lösliches  $C_4H_8Cl_2S_2O_2$  entsteht. — Auch andere Dichlorderivate dürften entstehen. Aus der Mutterlauge, aus welcher sich die soeben besprochenen Krystalle abgesetzt hatten, fiel beim weiteren Einleiten von Chlor nichts aus. Beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator wurde ein Firniss erhalten, der auf Zusatz von Alkohol in ein weisses Pulver überging. Analysen der Chloroplatinate zeigten Platingehalte von 23.20 und 23.23 pCt.

Diese Reaction, und wohl auch die sehr grosse Reactionsfähigkeit von Chlor und Brom auf Thetinhaloide (diese Berichte 32, 2910), dürfte zeigen, dass die Halogene oft ebenso leicht auf Ionen als auf nicht dissocierte Moleküle reagiren (vergl. Tafel und Brendler, diese Berichte 31, 1152 und 2683).

#### Die Einwirkung von Bromessigsäure auf Diäthylendisulfidthetinverbindungen

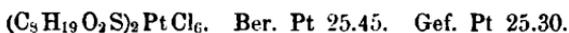
wurde in der Hoffnung untersucht, Bromessigsäure auch zum zweiten Schwefelatom addiren zu können, wobei das entstandene Dithetinderivat in stereoisomeren Formen auftreten könnte. Thetinbromid und Bromessigsäure reagirten nicht in Wasserlösung; trocken gaben sie bei 100° eine braune, halbflüssige Masse, die in Aether löslich, in Wasser zum Theil unlöslich war und daher kein Thetinbromid sein konnte. Als eine Lösung von freiem Thetin und Bromessigsäure auf dem Wasserbade verdunstet wurde, entstand auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure fast quantitativ das gewöhnliche Thetinbromid (diese Berichte 32, 2900 beschrieben). Auch die Einwirkung von Jodmethyl auf das Thetinbromid oder von Bromessigsäure auf Diäthylendisulfidmethylsulfinjodid ergab keine besseren Resultate. Nach Mansfeld (diese Berichte 19, 2659) geben Diäthylendisulfid und überschüssiges Jodmethyl bei 120° das Sulfinjodid,  $C_4H_8S_2(CH_3J)_2$ , das in Nadeln vom Schmp. 208° krystallisirt. Die hohe Temperatur bei der Reaction macht es nicht unwahrscheinlich, dass nur Trimethylsulfinjodid vorlag, auf welches die mitgetheilte Analyse völlig stimmt (doch kocht dieses über 200°, ohne zu schmelzen weg. Das Pikrat schmilzt bei 182°, das des Trimethylsulfins bei 193°). Das Hauptproduct bei der Reaction ist Superjodid, nur sehr wenig des etwas zweifelhaften Disulfinjodids entsteht, daher habe ich es nicht darzustellen versucht, um so mehr,

als die hohe Temperatur bei der Reaction nur die Bildung des stabilsten der möglichen Isomeren zulässt.

#### Dimethylacetalylsulfilverbindungen,



Methylsulfid addirt nicht Chloracetal, daher wurde das Jodid dieses Sulfins aus Methylthioacetal,  $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , und Jodmethyl dargestellt. Aus dem Gemisch schieden sich bald feine, seidenglänzende Schüppchen aus, und nach einiger Zeit erstarrte Alles zu einer etwas rothgefärbten Masse. Das Chloroplatinat krystallisirte in kleinen, gelben Blättern des monosymmetrischen Systems.  $a:b:c = 1.3110:1:1.6618$ ;  $\beta = 72^\circ 50'$ ; Flächen (100) (001) (111);  $100:111 = 62^\circ 19'$ ;  $111:\bar{1}\bar{1}\bar{1} = 67^\circ 52'$ ;  $001:111 = 72^\circ 36'$ ;  $11\bar{1}:\bar{1}\bar{1}\bar{1} = 52^\circ 2'$ . Die Substanz ist viel schwerer löslich als das Methyläthylacetalylsulfinchloroplatinat, aber die Löslichkeit hat nicht bestimmt werden können.

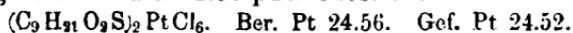


Als das Chloroplatinat mit rauchender Salzsäure versetzt und die Lösung auf dem Wasserbade verdunstet wurde, blieb eine syrupdicke Flüssigkeit zurück, aus welcher Alkohol eine gelbe, amorphe Masse fällte, welche die doch nicht reine Aldehydverbindung darstellte.

#### Methyläthylacetalylsulfinchloroplatinat.



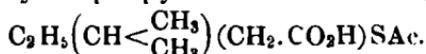
Das Salz erscheint in grossen, schönen, gelbrothen Krystallen des monosymmetrischen Systems.  $a:b:c = 1.4438:1:1.6381$ ;  $\beta = 66^\circ 29'$ ; Flächen (100) (001) (111);  $100:111 = 67^\circ 21'$ ;  $001:111 = 73^\circ 18'$ . Die Lösung von  $14^\circ$  hielt 1.80 pCt. Substanz.



Methyläthylthetinverbindungen. Die mit einem Molekül Weinsäure versetzte Lösung des freien Thetins gab beim Eindunsten einen Syrup, aus welchem nach längerem Stehen im Exsiccator Weinsäure auskrystallisirte. Auch Schimmelversuche und andere Spaltungsversuche sind misslungen.

Pope und Peachey, die jüngst (Proceedings 16, 12) die Salze des Thetins mit *d*-Camphersulfonsäure und *d*-Bromcamphersulfonsäure krystallisirt erhielten, haben nicht, wie bei Ammoniumverbindungen, eine Spaltung des Thetins in optische Isomere wahrgenommen.

#### Aethylisopropylthetinverbindungen,



Das Bromid wurde als eine zähe Flüssigkeit erhalten, die auf Zusatz von Aether in ein weisses Pulver übergang; es wurde mit Aether gewaschen, so lange Bromessigsäure gelöst wurde.



Als das Bromid mit Alkohol und einem Molekül Cinchonin geschüttelt wurde, löste sich Alles sehr leicht, die Lösung trocknete zu einem Firniss ein, aus welchem auf Zusatz von Wasser Cinchonbromid auskrystallisirte.

Aethylisobutylthetinverbindungen,  
 $(C_2H_5)(C_4H_9)(CH_2.CO_2H)S.Ac.$

Das Bromid wurde als feste, weisse Masse erhalten, die durch Aether von Bromessigsäure befreit und dann in Alkohol gelöst wurde; bei vorsichtigem Zusatz von Aether wurde das Salz in halbkugelförmigen Aggregaten langer, dünner Nadeln erhalten; es färbte sich allmählich schwach roth. Es schmolz bei  $109^{\circ}$  unter Gasentwicklung; nachdem diese aufgehört, blieb eine klare Flüssigkeit zurück.

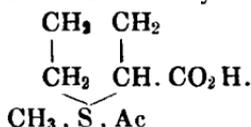
$C_8H_{17}O_2SBr.$  Ber. Br 31.13. Gef. Br 30.93.

Das Bromid löste Baryumcarbonat und gab ein sehr leicht lösliches, gummiartiges, nicht krystallisirbares Salz. Das Chloroplatinat erschien in rothen, schlecht ausgebildeten Krystallen.

Aethylbenzylthetinchloroplatinat ist sehr schwer löslich.

$(C_{11}H_{15}O_2S)_2PtCl_6.$  Ber. Pt 23.49. Gef. Pt 23.44.

Tetrahydro- $\alpha$ -thiophensäuremethylthetin-Verbindungen,



Diese wurden dargestellt, um auf mögliche Stereoisomere (Cis- und Trans-Formen) untersucht zu werden. Tetrahydro- $\alpha$ -thiophensäure (Schmp.  $43^{\circ}$ , also nicht völlig rein, da sie nach Ernst bei  $51^{\circ}$  schmilzt) und 1 Mol.-Gew. Jodmethyl gaben ein flüssiges Gemisch, das allmählich zur weissen Masse von Thetinjodid erstarrte. Dieses wurde mit Aether gewaschen und in freies Thetin und in Chlorid verwandelt.

Das freie Thetin,  $C_6H_{10}SO_2 + H_2O$ , ist zerfliesslich; durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es in schönen Krystallen erhalten. Es schmolz bei  $105^{\circ}$  zu einer trüben Flüssigkeit, die allmählich klar, aber bei  $125^{\circ}$  plötzlich sehr trübe ward.

$C_6H_{10}SO_2 + H_2O.$  Ber. C 43.90, H 7.31.

Gef. » 44.27, » 7.57.

Das Bromid. Eine Lösung des Thetins wurde mit Bromwasserstoffsäure versetzt; beim Concentriren im Exsiccator schieden sich grosse, wasserklare Krystalle von rhomboëdrischem Habitus ab; aus der dicken Mutterlauge wurde noch mehr von denselben Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei  $128^{\circ}$ .

$C_6H_{11}SO_2Br.$  Ber. Br 35.24. Gef. Br 35.02.

Das Chloraurat. Als eine verdünnte, lauwarne Chloridlösung mit einer berechneten Menge Goldchlorid versetzt wurde, krystallisierte beim Erkalten das Salz nahezu quantitativ in hochgelben Nadelchen aus, die sich bei  $170^{\circ}$  (bei schnellem Erhitzen) zersetzen. Unter dem Mikroskope erwies sich das Salz als völlig einheitlich, aus vierseitigen Prismen, die nur selten Pyramidenflächen auf den Enden hatten, bestehend. Der Auslöschungswinkel war etwa  $8^{\circ}$ .

$C_6H_{11}SO_2AuCl_4$ . Ber. Au 40.53. Gef. Au 40.41.

Das Chloroplatinat. Die aus theoretischen Mengen der Componenten dargestellte Lösung wurde der fractionirten Krystallisation unterworfen. Die Substanz erwies sich als völlig einheitlich; nur die Krystalle der letzten Fraction waren zu schlecht ausgebildet, um eine sichere Entscheidung über die Homogenität zu erlauben. Das Salz zersetzte sich bei etwa  $190^{\circ}$ . Die ziemlich leichtlöslichen, sehr schönen Krystalle gehören zum asymmetrischen System.  $a:b:c = 1.309:1:1.726$ ;  $\alpha = 62^{\circ}33'$ ;  $\beta = 83^{\circ}24'$ ;  $\gamma = 80^{\circ}42'$ ;  $100:010 = 75^{\circ}57'$ ;  $100:001 = 77^{\circ}33'$ ;  $010:001 = 60^{\circ}45'$ ;  $001:0\bar{1}1 = 49^{\circ}37'$ ;  $010:\bar{1}01 = 78^{\circ}16'$ . Oft sind nur die 6 zur Grundform genommenen Seiten ausgebildet. Der Auslöschungswinkel gegen  $010:100$  ist etwa  $38\frac{1}{2}^{\circ}$ .

$(C_6H_{11}SO_2)_2PtCl_6$ . Ber. Pt 27.77. Gef. Pt 27.61.

Aus Tetrahydro- $\alpha$ -thiophensäure und Jodmethyl wird also nur ein Thetin gebildet; Umlagerungsversuche haben nicht gemacht werden können.

#### Einwirkung von Jodmethyl auf Vinyläthylsulfid.

Vinylbromid und Methylsulfid reagiren nicht mit einander. Vinyläthylsulfid wurde in folgender Weise dargestellt. Ein Mol.-Gew. Natriumäthylmercaptid wurde in der dreifachen Menge Alkohol gelöst und nach dem Zusatz von einem Mol.-Gew. Vinylbromid in einer Druckflasche 2 Stunden im Wasserbade erhitzt. Das erhaltene Sulfid war eine wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp.  $90.5-91.5^{\circ}$  (uncorr.), die bei  $14^{\circ}$  das spec. Gewicht 0.887 hatte. Weil die ganze zugängliche Menge auf Sulfin verarbeitet wurde, kann keine Analyse mitgeteilt werden; die physikalischen Constanten, das Verhalten gegen Jodmethyl und Quecksilberchlorid sowie die Darstellungsweise machen es indess sicher, dass wirklich Vinyläthylsulfid vorlag. Das reactions-träge Vinylbromid reagirt also ebenso wie aromatische Haloide (Bourgeois) gegen Mercaptanmetalle.

Dass die physikalischen Eigenschaften mit den zu erwartenden übereinstimmen, geht aus folgenden Tabellen hervor.

	Siedepunkt	Spec. Gewicht
$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	34.6°	0.731 $d_{40}^{40}$
$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_3$	35.5°	0.762 (14.5°)
$C_2H_3 \cdot O \cdot C_2H_3$	39°	—
$C_2H_5 \cdot S \cdot C_2H_5$	92°	0.837 $d_{40}^{20}$
$C_2H_5 \cdot S \cdot C_2H_3$	90.5—91.5° (uncorr.)	0.887 $d_{40}^{14}$
$C_2H_3 \cdot S \cdot C_2H_3$	101°	0.9125.

Mit alkoholischer Sublimatlösung gab das Sulfid einen dicken, amorphen Niederschlag, der ähnlich wie die Producte, die aus Divinylsulfid und Quecksilberchlorid erhalten werden, complicirte Zusammensetzung hat. Eine analysirte Probe enthielt 66.88 pCt. Hg und 12.46 pCt. Cl (Hg : Cl = 1 : 1.05).

Vinyläthylsulfid und Jodmethyl reagiren nicht bei Zimmertemperatur, dagegen bei 50°. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser geschüttelt, wobei eine bedeutende Menge schwarzen Theers ungelöst blieb. Das in Lösung gegangene Jodid wurde in Chloroplatinat verwandelt. Es ergab sich, dass kein Methyläthylvinylsulfid, sondern wahrscheinlich nur Dimethyläthylsulfid vorhanden war. Zwei Fractionen enthielten 32.99 und 32.50 pCt. Pt. Die Formel  $[(CH_3)_2(C_2H_5)S]_2PtCl_6$  fordert 33.05 pCt. Pt, die Formel  $[(CH_3)(C_2H_5)(C_2H_3)S]_2PtCl_6$  dagegen 31.75 pCt. Die Mutterlauge erhielt nur noch sehr wenig Krystallisirbares.

Upsala. Universitätslaboratorium.

### 186. C. Willgerodt und Vincent Allen Howells: Ueber $\alpha$ -Jodoso-, Jodo- und Jodonium-Verbindungen aus *m*-Xylol.

(Eingegangen am 20. März.)

Im Jahre 1897 ist zu Heidelberg von Max Dienstbach eine Inaugural-Dissertation erschienen, die denselben Stoff zum Vorwurf hat wie unsere Abhandlung. — Jene, sowie einige andere, zu derselben Zeit im Laboratorium V. Meyer's ausgeführte, analoge Arbeiten sind leider bis jetzt nicht in die Journal-Literatur aufgenommen worden, und so kam es, dass wir erst Kenntniss von derselben erhielten, als wir unsere diesbezüglichen Untersuchungen nahezu beendigt hatten. — Max Dienstbach hat die folgenden 12 neuen Verbindungen gewonnen und in seiner Dissertation beschrieben, wovon wir die ersten 9 ebenfalls dargestellt haben: 1. Jodosometaxylo-