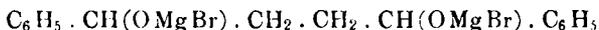


0.1224 g Subst.: 0.1913 g CO<sub>2</sub>, 0.0383 g H<sub>2</sub>O. — 0.1208 g Subst.: 0.1043 g AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Mg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 42.78, H 3.60, Br 35.63.

Gef. » 42.62, » 3.51, » 36.74.

Diese Analyse bestätigt unsere obige Annahme, denn dieser neuen Substanz muss die Structurformel:



zukommen.

Bei der Zersetzung mit Wasser zeigen diese Verbindungen einen anomalen Reactionsverlauf, der noch nicht genau erkannt ist.

Ebenso wie mit Benzaldehyd reagiren die genannten Magnesiumverbindungen auch mit den Nitrobenzaldehyden, Toluylaldehyd u. s. w. unter Bildung krystallinischer Producte.

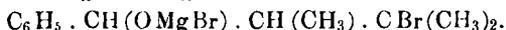
In derselben Weise wurde Trimethyl-äthylenbromid, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CBr.CHBr.CH<sub>3</sub>, in ätherischer Lösung und unter Zugabe von etwas Jod mit Magnesium auf dem Wasserbade behandelt. Es bildeten sich Krystalle (Brommagnesium?) und ein Oel, welches abgegossen und mit Benzaldehyd in ätherischer Lösung geschüttelt wurde. Wir erhielten ein weisses Krystallpulver, das in angegebener Weise gewaschen und im Luftstrom getrocknet wurde. Es sinterte bei 185°.

0.2623 g Subst.: 0.0316 g MgO. — 0.3276 g Subst.: 0.3511 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>MgBr<sub>2</sub>O. Ber. Mg 6.75, Br 44.37.

Gef. » 7.27, » 44.36.

Die Verbindung hat folgende Structur:



Breslau, den 15. März 1905.

## 227. Arthur Rosenheim und Willfried Sarow:

### Alkylschweflige Säure und alkylsulfonsäure Salze.

(Eingegangen am 20. März 1905.)

Vor einer Reihe von Jahren haben Rosenheim und Liebknecht<sup>1)</sup> gezeigt, dass sich die symmetrischen Dialkylsulfite, entgegen früheren Angaben von Warlitz<sup>2)</sup>, durch Aetzkalkalien in der Kälte nicht leicht verseifen lassen. Ihre Verseifung bei gewöhnlicher Temperatur tritt vielmehr erst nach wochenlanger Einwirkung sehr concentrirter Alkalien und auch dann nur in sehr geringem Maasse ein und führt, wie weiter gezeigt wurde, zur Bildung geringer Mengen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 405 [1898]. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 143, 72.

alkylsulfonsaurer Salze neben Alkalisulfat. Die von Warlitz beschriebenen, angeblich bei dieser Verseifung erhaltenen, alkylschwefligsauren Salze existirten also nicht, und es lag, wie bewiesen werden konnte, eine Verwechslung vor, indem Warlitz die bereits bekannten alkylsulfonsauren Salze für die neuen Verbindungen gehalten hatte.

Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in alkoholische Lösungen von Alkalialkoholaten war es aber Rosenheim und Liebknecht gelungen, die bis dahin unbekannteren alkylschwefligsauren Salze darzustellen, deren Verschiedenheit, sowohl von den alkylsulfonsauren Salzen, wie von den von Warlitz als alkylschwefligsaure Salze beschriebenen Stoffen sich leicht nachweisen liess.

Es ergab sich nun die folgende Schwierigkeit für die structurelle Auffassung dieser Verbindungen. Die alkylsulfonsauren Salze waren, wie aus ihren Beziehungen zu Sulfiden und Mercaptanen vielfach bewiesen war, als Derivate des sechswerthigen Schwefels von der Constitution  $O_2 \cdot S \begin{smallmatrix} R^1 \\ \text{OM} \end{smallmatrix}$  unzweifelhaft aufzufassen. Ebenso war die Structure der Dialkylsulfite nach ihrer Entstehung aus Thionylchlorid mit Sicherheit festgestellt; sie sind Derivate des vierwerthigen Schwefels  $O-S \begin{smallmatrix} OR \\ OR \end{smallmatrix}$ . Dagegen war es wenig wahrscheinlich, dass die alkylschwefligsauren Salze, wie es nach den falschen Angaben von Warlitz in der Literatur allgemein geschah, ebenfalls als Derivate des vierwerthigen Schwefels zu betrachten seien; wäre dies der Fall gewesen, so hätte man erwarten müssen, dass sie durch partielle Verseifung der Alkalisulfite entstehen würden. Dies trat aber nicht ein, und danach war ein naher Zusammenhang dieser beider Körperklassen wenig wahrscheinlich.

Wollte man nun hiernach die Structureformel  $OS \begin{smallmatrix} OR \\ OM \end{smallmatrix}$  für diese Körperklasse ausschliessen, so blieb nur die Möglichkeit, ihnen als Isomeren der Alkylsulfonate die Structure  $O_2 \cdot S \begin{smallmatrix} OR \\ M \end{smallmatrix}$  zuzuertheilen. Nach dieser Annahme wären auch sie Derivate des sechswerthigen Schwefels, und ihre leichte Hydrolysirbarkeit zu schwefligsauren Salzen, denen ja auch meistens die sogenannte unsymmetrische Structure  $O_2 S \begin{smallmatrix} OM \\ M \end{smallmatrix}$  zugeschrieben wird, wäre leicht verständlich.

Immerhin war ein positiver Beweis für irgend eine dieser Annahmen bisher nicht erbracht, und es wurden deshalb behufs Klärung dieser Beziehungen die folgenden Versuche ausgeführt, die allerdings

1) R = Alkyl, M = Metall.

wie vorweggenommen sei, zu schlüssigen Ergebnissen für die angeregte Frage auch nicht führten.

### 1. Dialkylsulfite.

Um eine Erklärung für die schwere Verseifbarkeit der Dialkylsulfite zu finden und zu ermitteln, ob diese Verbindungen überhaupt als monomolekulare Säureester zu fassen seien, haben wir die Alkylsulfite dargestellt.

**Dimethylsulfid.** Es wurde sowohl durch Einwirkung von Schwefelchlorür wie von Thionylchlorid auf Alkohol nach den bekannten Methoden gewonnen und nach mehrfacher Rectification als eine bei  $121.5^{\circ}$  siedende Flüssigkeit erhalten. Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktmethode in reinem Benzol ergaben statt des für die einfache Formel berechneten Werthes 110 die gefundenen Werthe 105 und 108.

**Diäthylsulfid.** Reines mehrfach fractionirtes Diäthylsulfid hatte den Siedepunkt  $161^{\circ}$ . Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktmethode in Benzol ergab:

Ber. 137. Gef. 138, 140.

**Dipropylsulfid.** Dieser noch unbekannteste Ester wurde durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Propylalkohol und mehrfache Destillation als eine bei  $194^{\circ}$  siedende, aromatisch riechende, farblose Flüssigkeit erhalten.

$\text{OS}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ . Ber. C 43.37, H 8.43, S 19.29, O 28.92.  
Gef. » 43.31, » 8.52, » 19.23, » 28.94.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab:

Ber. 166. Gef. 173, 175.

Nachdem durch diese Versuche nachgewiesen war, dass die Dialkylsulfite unzweifelhaft monomolekular waren, wurden die von Rosenheim und Liebknecht ausgeführten Verseifungsversuche nochmals wiederholt. Von zahlreichen Versuchen seien die folgenden hier angeführt: Die sämtlichen Dialkylsulfite liessen sich in der Siedehitze mit 20-procentiger Alkalilauge schwer verseifen. Erst nach zwölfstündigem Kochen waren z. B. 5 g Diäthylsulfid bei Anwendung von 50 g Kalilauge verschwunden. Die wässrige Lösung enthielt nur schwefligsaures Alkali.

In der Kälte trat selbst nach tagelangem Schütteln unter denselben Verhältnissen eine merkbare Verseifung überhaupt nicht ein. Von 5 g Diäthylsulfid, die in einer verschlossenen Flasche mit 50 g 20-procentiger Kalilauge behandelt wurden, waren erst nach sechs Monaten, während welcher Zeit allwöchentlich mehrere Tage mechanisch geschüttelt wurde, nur 4 g verseift worden. Die wässrige Lö-

sung wurde, mit Kohlensäure gesättigt, eingeengt und der Rückstand mit 96-procentigem Alkohol extrahirt. Es ergab sich hierbei, dass die Lösung, neben schwefelsaurem Alkali, ausschliesslich äthylsulfonsaures Kalium enthielt, das aus einen typischen Reactionen leicht identificirt werden konnte. Weder von Kaliumsulfite noch von äthylschwefligsaurem Kalium konnte eine Spur nachgewiesen werden.

Ein Parallelversuch mit Aethylsulfonsäureäthylester (Sdp. 213°) ergab, dass 5 g desselben durch 50 g Kalilauge durch Schütteln in der Kälte schon nach sechs Stunden glatt verseift waren, unter quantitativer Bildung von äthylsulfonsaurem Kalium.

Durch diese Ergebnisse waren vollständig die Resultate von Rosenheim und Liebknecht bestätigt; doch bleibt die Entstehung von alkylsulfonsauren Salzen bei der langsamen Verseifung von Dialkylsulfiten immer noch unaufgeklärt.

## 2. Esterificirung von alkylschwefligsauren Salzen.

Ausser den schon von Rosenheim und Liebknecht beschriebenen alkylschwefligsauren Salzen wurde noch neu das propylschwefligsaure Natrium durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung von Natriumpropylat dargestellt. Es scheidet sich in weissen Blättchen ab und giebt an der Luft leicht Schwefligsäure ab.

$C_3H_7SO_3Na$ . Ber. Na 15.74, S 21.93.

Gef. » 15.68, » 22,12.

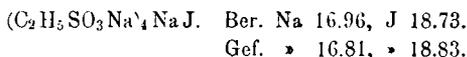
Ausser diesen Verbindungen lassen sich alkylschwefligsaure Salze organischer Basen, wie des Anilins, Toluidins, Benzidins leicht in schön krystallinischer Form durch Einleiten von Schwefeldioxyd in absolut-alkoholische Lösungen der Basen darstellen. Doch sind die erhaltenen Producte in trockenem Zustande leicht zersetzlich.

Es wurden nun Versuche unternommen, die alkylschwefligsauren Salze direct zu esterificiren in der Erwartung, hierbei je nach der Constitution derselben zu Dialkylsulfiten oder zu Alkylsulfonsäureestern zu gelangen.

Die Esterificirungsversuche mit Dimethylsulfat und Diäthylsulfat führten nun zu durchaus negativen Resultaten. Bei der Behandlung einer absolut-alkoholischen Suspension der angegebenen Salze mit Alkylsulfaten schied sich Alkalisulfat ab, und es trat unter Entwicklung von schwefliger Säure Zersetzung ein. Daneben bildeten sich aber geringe Mengen alkylsulfonsaurer Salze, deren Entstehung hier wohl verständlich ist, da nach F. Mayer<sup>1)</sup> Alkylsulfonate am besten durch Einwirkung von Alkylsulfiten auf alkylschwefelsaure Salze gewonnen werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 909 [1890].

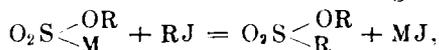
Die Esterificirungsversuche mit Jodalkylen führten aber zu ganz unerwarteten Resultaten. Alkylschweflige Säure Salze wurden in absolutem Alkohol suspendirt und mit Jodalkyl im Ueberschusse im Einschlussrohr auf 120° erhitzt. Diese Versuchsanordnung wurde gewählt, nachdem festgestellt war, dass bei Einwirkung unter gewöhnlichem Drucke eine bemerkbare Reaction nicht vor sich ging; nach dreistündigem Erhitzen war die Umsetzung eingetreten, und es hatten sich in quantitativer Ausbeute schöne, weisse Krystalle der schon von Strecker<sup>1)</sup> beschriebenen Doppelsalze von Alkalisulfonaten mit Alkalijodiden gebildet. So wurden z. B. aus 3 g äthylschwefligsaurem Natrium und 8 g Aethyljodid annähernd 5 g des folgenden Salzes erhalten:



Zur Erklärung dieser Umlagerung von Alkylsulfiten in Alkylsulfonate kann man die folgenden Hypothesen aufstellen.

Erstens: die Alkylsulfite gehen unter Abspaltung von Alkohol primär in saure Sulfite über und diese reagiren, wie schon seit Strecker bekannt ist, mit Jodalkyl unter Bildung der Sulfonate. Bei dieser Annahme wäre es gleichgültig, ob man für die Alkylsulfite eine asymmetrische Structur  $O_2S \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{M} \end{smallmatrix}$  oder die symmetrische Structur  $OS \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{OM} \end{smallmatrix}$  annehmen wollte; doch spricht dagegen die Beobachtung, dass eine derartige Spaltung der Alkylsulfite in alkoholischer Suspension trotz vielfacher Versuche in keinem Falle wahrgenommen werden konnte.

Nach der zweiten Hypothese würden aus den Alkylsulfiten der asymmetrischen Structur primär durch Einwirkung von Jodalkyl Alkylsulfonsäureester entstehen nach der Gleichung:



und diese Ester würden dann weiter durch die Einwirkung des gebildeten Jodalkalis in alkylsulfonsaure Salze übergehen. Da eine derartige, gewissermaassen verseifende Wirkung von Alkalijodiden noch nicht beobachtet war, so wurde

3. die Einwirkung der Alkalijodide auf die organischen Derivate der schwefligen Säure untersucht.

Alkalijodide und alkylsulfonsaure Salze vereinigen sich in wässriger Lösung, wie schon Strecker beobachtet hatte, sofort unter Bildung der bekannten Doppelsalze.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 148, 190.

Brachte man äthylschwefligsaures Natrium mit fein gepulvertem Jodkalium in absolutem Alkohol zusammen und schüttelte die Suspension bei gewöhnlicher Temperatur, so trat alsbald eine intensive Gelbfärbung des Alkohols ein, die, wie nachgewiesen wurde, nicht etwa von einer Jodausscheidung herrührte, und aus dem Alkohol krystallisirte beim Einengen das Doppelsalz  $(C_2H_5SO_3K)_4KJ$  aus. In fast quantitativer Ausbeute wurde diese Verbindung erhalten, als 4 g Natriumäthylsulfid und 5 g Kaliumjodid, in 30 ccm Alkohol suspendirt, 5 Stunden lang im Einschlussrohre auf  $150-160^\circ$  erhitzt wurden. Das umkrystallisirte Product ergab folgende Analysenresultate:

Ber. C 12.70, H 2.64, J 16.75, S 16.88.

Gef. » 12.61, » 2.70, » 17.20, » 16.12.

Aethylsulfonsäureäthylester wurde ohne weiteres Lösungsmittel in verschlossener Flasche direct mit fein gepulvertem Jodkalium geschüttelt. Es trat sofort Gelbfärbung der Flüssigkeit ein, aus der nach mehrtägigen Schütteln und Extrahiren mit Alkohol dasselbe Doppelsalz auskrystallisirte.

Bessere Ausbeute erhielt man, wenn im Einschlussrohre Jodnatrium auf den Ester bei  $150^\circ$  einwirkte. Es wurde hier das Doppelsalz



erhalten.

Ber. Na 16.96, J 18.73.

Gef. » 16.82, » 18.81.

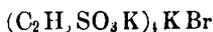
Diäthylsulfid und Kaliumjodid wirken in genau derselben Weise auf einander ein, wie die vorigen Verbindungen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt intensive Gelbfärbung ein, die nach mehrwöchentlichem Stehen in tief Braun übergeht. Die aus dem Reactionsgemisch ausgeschiedene Substanz erwies sich wieder als das Strecker'sche Doppelsalz. Im Einschlussrohr war die Umsetzung schon nach vierstündigem Erhitzen auf  $150^\circ$  vollständig.

Diese Versuche zeigten, dass die sämmtlichen untersuchten Derivate der schwefligen Säure ganz gleichgültig welcher Constitution unter Einwirkung von Jodkalium sich in die beständigsten Verbindungen, in Alkylsulfonate, umlagern. Die bei dieser Umlagerung auftretende Gelbfärbung war nicht etwa, wie schon erwähnt, auf die Entstehung von freiem Jod zurückzuführen. Weder durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff oder Aether, noch durch Anwendung von Thiosulfat konnte Jod nachgewiesen werden. Diese Farbenercheinungen bei der Umlagerung erinnerten ausserordentlich an einige merkwürdige Reactionen, die in der letzten Zeit von verschiedener Seite studirt worden sind.

Péchar d<sup>1)</sup> fand, dass Schwefeldioxyd sich mit Jodiden der Alkalien und Erdalkalien zu gelben Verbindungen vereinige, denen er die Zusammensetzung  $\text{SO}_2(\text{MJ})$  zuschrieb. Vorher hatte schon Walden<sup>2)</sup> die eigenthümliche Gelbfärbung beobachtet, die Lösungen von Alkalijodiden in flüssigem Schwefeldioxyd zeigten, und später gelang es ihm<sup>3)</sup>, eine wohlkrystallisirte Verbindung,  $(\text{SO}_2)_2\text{KJ}$ , zu isoliren. Zu gleicher Zeit zeigte Fox<sup>4)</sup>, dass gewisse Salze, vor allem Alkalijodide, Alkali-Rhodanide und -Bromide den Absorptionscoëfficienten von Schwefeldioxyd in Wasser abnorm erhöhen, und dass diese Erhöhung auf die Bildung von Complexsalzen zurückzuführen ist. Bei Anwendung der Jodide und Rhodanide tritt eine Gelbfärbung der Lösung ein, bei Anwendung der Bromide und anderer Salze bleibt die Lösung farblos.

Der Parallelismus dieser Erscheinungen mit den oben gemachten Beobachtungen ist offenbar, und es lag die Vermuthung nahe, dass bei Einwirkung von Kaliumjodid auf die Derivate der schwefligen Säure, z. B. Diäthylsulfid, bevor die Umlagerung in das Strecker'sche Doppelsalz erfolgte, die Entstehung einer Verbindung von Diäthylsulfid mit Kaliumjodid die Gelbfärbung verursachte. Trotz vielfacher Versuche liessen sich derartige Verbindungen nicht isoliren. Dagegen gelang es zu zeigen, dass dieselben Salze, die nach Beobachtung von Fox den Absorptionscoëfficienten der schwefligen Säure abnorm erhöhten, auch hier dieselbe Umlagerung hervorriefen wie die Alkalijodide. Von zahlreichen Versuchen seien hier die Folgenden angeführt.

Lösungen von Diäthylsulfid, sowie von Aethylsulfonsäureäthylester in absolutem Alkohol wurden mit fein gepulvertem Kaliumbromid Tage lang geschüttelt. Aus der Lösung, die schwach gelb gefärbt war, schieden sich weisse Krystalle aus, die nach Umkrystallisiren aus 60-procentigem Alkohol, sich als



erwiesen.

Ber. K 27.42, Br 11.25.

Gef. • 27.01, • 10.92.

Die Entstehung der Verbindung aus den Estern ging wesentlich langsamer vor sich, als bei Anwendung von Kaliumjodid.

Aus einer Suspension von 4 Mol.-Gew. äthylschwefligsaurem Natrium und 1 Mol.-Gew. Natriumrhodanid in 60-proc. Alkohol, welche

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 1188.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2363 [1899].

<sup>3)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 42, 432.

<sup>4)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 41, 458.

alsbald eine schwache Gelbfärbung annahm, schieden sich nach 24 Stunden glänzende Krystallblättchen aus, die sich als ein dem Strecker'schen Salze analoges Doppelsalz von äthylsulfonsaurem Natrium mit Natriumrhodanid erwiesen.

$(C_2H_5SO_3Na)_4NaCNS$ . Ber. Na 18.88, CNS 9.52.

Gef. » 18.17, » 10.01.

Nach dieser Beobachtung steht die merkwürdige Einwirkung der Alkalihalogenverbindungen auf Ester der Schwefligsäure in unzweifelhaftem Zusammenhang mit der Bildung von Complexverbindungen, die sich in allen Fällen in die stabilsten Derivate der schwefligen Säure, in die Alkylsulfonate, umlagern. Zur Erklärung der Structur der alkylschwefligsauren Salze ist hier allerdings eine weitere Handhabung nicht gegeben.

Eine Isomerie, die der zwischen Alkylsulfonaten und den alkylschwefligsauren Salzen vollständig analog ist, ist die zwischen oxyalkylsulfonsauren Salzen und Aldehydbisulfit-Verbindungen, z. B. zwischen oxymethansulfonsaurem Kalium und Formaldehyd-Kaliumbisulfit. Mit der Untersuchung dieser Isomeren, speciell ihren Umlagerungen ineinander, ist der Eine von uns schon längerer Zeit beschäftigt. Ob die Structurformeln der Aldehydbisulfitverbindungen,  $R.CH \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ O.SO.OM \end{matrix}$ , die Reinking, Debnel und Labhardt in ihrer jüngst erschienenen, denselben Gegenstand behandelnden Untersuchung aufstellen, und nach der diese Verbindungen als Derivate einer symmetrischen, schwefligen Säure betrachtet werden, berechtigt ist, erscheint uns nach unseren Erfahrungen zweifelhaft und soll erst später eingehender besprochen werden.

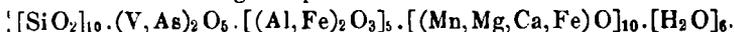
Wissensch.-Chem. Laboratorium. Berlin N, 19. März 1905.

## 228. Wilhelm Prandtl: Ueber complexe Verbindungen des fünfwerthigen Vanadins mit vierwerthigen Elementen.

(I. Mittheilung.)

[Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie d. kgl. Universit. München.]  
(Eingeg. am 18. März 1905; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. A. Rosenheim).

Unter den natürlich vorkommenden Vanadinverbindungen ist vom chemischen Standpunkte aus eine der bemerkenswerthen der Ardennit. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel



<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1069 [1905].