

500. F. Herrmann: Ueber Verbindungen des Goldes mit schwefelhaltigen, organischen Radicalen.

[Mith. aus dem Techn.-chem. Laborat. d. Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.]
(Vorgetr. in der Sitzung vom 10. Juli vom Verfasser; eingeg. am 1. August 1905.)

Die geringe Verwandtschaft, welche das Gold zu fast allen Elementen (wenn man etwa Chlor, Brom und den Cyancomplex ausnimmt) zeigt, erschwert die chemische Charakteristik dieses Metalles. Es existirt überhaupt nur eine sehr geringe Anzahl von wirklich gut gekennzeichneten und einigermaassen beständigen Verbindungen des Goldes. Insbesondere ist es nicht möglich gewesen, Atomcomplexe zu erhalten, in denen das Gold direct oder durch Vermittelung von Sauerstoff mit Kohlenstoff in Bindung steht. Dagegen sind schon seit langer Zeit ziemlich beständige Goldverbindungen bekannt, in denen der Schwefel die Rolle des Bindegliedes zwischen Gold und Kohlenstoff spielt. Es sind dies zunächst die Producte der Einwirkung von Mercaptanen auf Goldchlorid, von denen ein Vertreter, das Auroäthylmercaptid, $\text{Au.S.C}_2\text{H}_5$, schon im Jahre 1833 von Zeise¹⁾ beschrieben worden ist. Ferner liegen in dem als »Glanzgold« bezeichneten technischen Präparat, welchem eine grosse Bedeutung für die Decoration von Producten der Keramik und Glasindustrie zugesprochen werden muss, Verbindungen des Goldes mit schwefelhaltigen Radicalen anderer Art vor, die indessen chemisch nicht zu charakterisiren sind, da der als Ausgangsmaterial für die Herstellung des Präparates dienende Schwefelbalsam nicht als chemisches Individuum gelten kann.

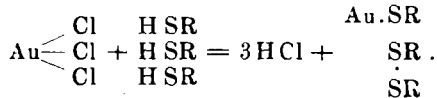
Es galt zunächst, den Vorgang der Einwirkung der Mercaptane auf Goldchlorid festzustellen, dann aber zu versuchen, ob auch Verbindungen des Goldes mit chemisch gut charakterisirten schwefelhaltigen, organischen Substanzen anderer Art herstellbar sind.

I. Auromercaptide.

Vermischt man eine alkoholische Lösung von Goldchlorid (AuCl_3 oder AuCl_4H) mit einem Mercaptan, so entsteht sofort unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ein anfangs bräunlicher, bald jedoch weiss werdender Niederschlag. Die vollständige Entfärbung der orangefarbenen Flüssigkeit und damit die vollständige Fällung des Goldes tritt jedoch erst ein, wenn mindestens 3 Mol. des Mercaptans auf 1 Mol. Goldchlorid zugesetzt sind. In der vom Niederschlag abfiltrirten Lösung lässt sich das Disulfid des im angewandten Mercap-

¹⁾ Gmelin, Handbuch d. org. Chem. I, 672.

tan befindlichen Radicales mit aller Schärfe nachweisen. Die Reaction verläuft unter Abspaltung von Chlor und Bildung von Chlorwasserstoff, wobei das Gold aus dem dreiwertigen in den einwertigen Zustand übergeht, und kann durch die folgende Gleichung dargestellt werden:



Es wurde hergestellt das Auro-isamylmercaptid, Au.S.C₅H₁₁. Weisser, luft- und licht-beständiger, pulvriger, amorpher oder doch wenigstens nur kryptokrystallinischer Niederschlag, in den gebräuchlichen Mitteln unlöslich. Doch wird der Körper von siedendem Toluol in beträchtlicher Menge aufgenommen und fällt beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Beim Erhitzen schmilzt er nicht. Bei etwa 150° bräunt er sich unter Bildung eines öligen Destillates und Hinterlassung von metallischem Gold.

0.3829 g Sbst.: 0.2491 g met. Gold.

Au.S.C₅H₁₁. Ber. Au 65.6. Gef. Au 65.1.

Auro-benzylmercaptid gleicht in seinen Eigenschaften dem vorher beschriebenen Körper. Doch ist es auch in siedendem Toluol nur spurenweise löslich und wird erst bei höherer Temperatur, 190—200°, zersetzt.

0.4450 g Sbst.: 0.2788 g met. Gold.

Au.S.C₇H₇. Ber. Au 63.6. Gef. Au 62.7.

II. Verbindungen des Goldes mit Sulfiden organischer Radicale.

Als chemisch gut individualisirte, schwefelhaltige Verbindungen bieten sich zunächst die organischen Sulfide, SR₂, dar. Verbindungen des Goldes mit organischen Sulfiden sind meines Wissens in der Literatur nicht beschrieben¹⁾. Vorversuche, welche mit dem Diisoamylsulfid angestellt wurden, ergaben, dass das Goldchlorid wohl im Stande ist, sich mit diesem Körper zu vereinigen, indessen zeigten die erhaltenen Verbindungen geringe Beständigkeit und besaßen flüssigen Aggregatzustand, wodurch ihre Reindarstellung fast unmöglich gemacht wurde. Ich ging deshalb von einem Sulfid aus, welches,

¹⁾ Aus einer kurzen Bemerkung Blomstrand's, Journ. für prakt. Chem. [2] 27, 197, geht hervor, dass dieser Forscher Goldsulfinchloride in Händen gehabt hat. Er hebt nur die Unbeständigkeit dieser Verbindungen hervor, woraus man schliessen darf, dass er sie einer näheren Untersuchung nicht unterworfen hat.

selbst durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet, auch die Entstehung krystallisirter Verbindungen erwarten liess. Es ist dieses das Dibenzylsulfid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Die gehegte Erwartung wurde bestätigt, es gelang die Herstellung von zwei wohlcharakterisirten und ziemlich beständigen Goldverbindungen.

1. Auro-dibenzylsulfinchlorid, $Au \cdot S(C_6H_5)_2 \cdot Cl$.

Lässt man Dibenzylsulfid (2 Mol.) auf Aurichlorid (1 Mol.) in alkoholischer oder ätherischer Lösung einwirken, so erhält man stets dasselbe Endproduct, gleichgültig, ob man das neutrale Chlorid, $AuCl_3$, die Goldchloridchlorwasserstoffsäure, $AuCl_4H$, oder ein Salz dieser Säure, z. B. $AuCl_4NH_4$, in Anwendung bringt, ob man bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur arbeitet.

Beim Mischen der Ingredientien findet nur sehr geringe Temperaturerhöhung statt. In der anfangs klaren Lösung entsteht allmählich eine voluminöse, orangefarbene Ausscheidung, welche in Form sphäroidischer Concretionen, die aus feinen Nadelchen bestehen, die Flüssigkeit breiartig erfüllt. Bei längerem Stehen (nicht unter 8 Tagen) verwandelt sich die orangefarbene Ausscheidung unter beträchtlicher Verringerung ihres Volumens in ein vollkommen farbloses, schweres Krystallpulver. Schnell wird diese Umwandlung erreicht durch Erwärmen. Erhitzt man die alkoholische Flüssigkeit zum Sieden, so löst sich (bei genügender Menge des Lösungsmittels, etwa 20 g Alkohol auf je 1 g angewandtes Goldsalz) die orangefarbene Ausscheidung ziemlich schnell unter gleichzeitiger Entfärbung der Flüssigkeit, und bei langsamem Erkalten scheidet sich die Goldverbindung in langen, glänzenden, stark lichtbrechenden, verworren gruppirten, farblosen Nadeln ab. Eine Reduction von metallischem Gold findet hierbei in kaum nennenswerthem Betrage statt.

Man kann die Entstehung der intermediären, orangefarbenen Ausscheidung verhindern, wenn man die alkoholische Lösung des Goldchlorids zu einer auf etwa 50° erwärmten alkoholischen Lösung von Dibenzylsulfid, dessen Menge sich in starkem Ueberschusse befindet, hinzugebt. Die Mischung wird nur weingelb und erfüllt sich alsbald mit farblosen, sphäroidischen Concretionen von feinen Nadeln. Auch diese Form der Goldverbindung besitzt die gleiche Zusammensetzung wie die vorher beschriebenen. Es ist unter keinen Bedingungen gelungen, mehr als eine Molekel des Sulfids mit einem Atom Gold in Bindung zu bringen.

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Goldverbindung wird abfiltrirt, mit Aether gewaschen und zum Zweck vollkommener Reindarstellung in Chloroform gelöst. Die Chloroformlösung wird in

das mehrfache Volumen von Aether hineinfltrirt. Hierbei scheidet sich die Verbindung in äusserst feinen, schneeweissen Nadeln ab, welche die Flüssigkeit fast ganz erfüllen und nach dem Absaugen mit wasserfreiem Aether nachgewaschen werden. Verweilen die ausgeschiedenen Nadeln längere Zeit (24—48 Stunden) in der ätherischen Flüssigkeit, so verwandeln sie sich unter auffallender Verminderung ihres Volumens in ein farbloses Krystallpulver. Die Zusammensetzung der reinen Verbindung ist $\text{Au.S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{.Cl}$. Bei der Analyse wurde der Goldgehalt direct durch Glühen der Substanz bestimmt. Das weiter unten erörterte Verhalten der Substanz gegen wässriges Ammoniak gestattet die Bestimmung der Mengen ihrer einzelnen Bestandtheile. Die Substanz wurde mit wässrigem Ammoniak unter Zugabe von Aether geschüttelt. Nach erfolgter Lösung und nach dem Abdunsten des Aethers wurde das Gold durch Hydroxylaminsulfat gefällt, das Gewicht von Gold und Benzylsulfid zusammen bestimmt und aus dem Filtrat das Chlor ausgefällt.

0.5735 g Sbst. (weisse, voluminöse Nadeln): 0.2525 g Au, 0.5297 g Au + S(C₇H₇)₂, 0.1824 g AgCl. — 0.4988 g Sbst. (farbloses Krystallpulver): 0.2184 g Au, 0.4655 g Au + S(C₇H₇)₂, 0.1568 g AgCl.

$\text{Au.S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{.Cl}$. Ber. Au 44.1, Au + S(C₇H₇)₂ 92.1, Cl 8.0.

Gef. » 44.0, 43.8, » 92.4, 93.1, » 7.8, 7.8.

Zahlreiche Bestimmungen des Goldgehaltes der Verbindung verschiedenster Herstellungsweise und Erscheinungsform ergaben einen Betrag von 43.5—44.1 pCt.

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Aether, schwer in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff. Das beste Lösungsmittel ist Chloroform, von welchem sie auch bei gewöhnlicher Temperatur in grosser Menge aufgenommen wird.

Die Verbindung ist dimorph: sie kann in zwei verschiedenen Erscheinungsformen auftreten, die bemerkenswerth sind durch die grosse Verschiedenheit ihrer morphologischen Kennzeichen, sowie durch die Leichtigkeit, mit der sie in einander umgewandelt werden können.

Aus heiss übersättigten Lösungen scheidet sich die Verbindung beim Erkalten stets in Form von Nadeln aus, ebenso wenn sie aus ihren Lösungen durch Zugabe indifferenten Mittel (aus Chloroform durch Aether) gefällt wird. Dagegen entstehen bei langsamer Verdunstung der Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur körnige, schön ausgebildete, rhomboëderähnliche Krystalle. Aus solchen Formen besteht das Krystallpulver, in welches sich die durch Aether aus Chloroform gefällten Nadeln bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit verwandeln.

Unter Beobachtung gewisser Kunstgriffe (Zerstörung von entstandenem kleineren Krystallisationsherden durch öfteres vorsichtiges Erwärmen) kann

man aus Chloroformlösung beide Erscheinungsformen in vorzüglich ausgebildeten, centimeterlangen Krystallindividuen erhalten — die den Nadeln entsprechenden jedoch nur, wenn die Verdunstung bei Temperaturen über 25° stattfindet. Einerseits entstehen grosse, rhomboëderähnliche Krystalle, andererseits vierseitige Prismen mit vierflächiger Zuspitzung an den Enden. Nach einer auf gütige Veranlassung von Hrn. Professor P. v. Groth durch Hrn. S. Stevanovic¹⁾ ausgeführten Untersuchung gehören die prismatischen Krystalle der ditetragonal pyramidalen Abtheilung des quadratischen Systemes an, während die rhomboëderähnlichen Krystalle, deren nähere Untersuchung noch aussteht, dem monoklinen Systeme zuzuzählen sind.

Die monoklinen Krystalle können durch Lösen bei erhöhter Temperatur und nachmaliger Abkühlung leicht in die nadelförmige Modification umgewandelt werden. Uebergiesst man grosse Krystalle der tetragonalen Modification mit einer zur Lösung ungenügenden Menge von Chloroform, so trübt sich die anfangs klare Flüssigkeit und setzt nach kurzer Zeit ein feines Krystallpulver ab, welches schon bei geringer Vergrösserung sich als die monokline Erscheinungsform erweist.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass man die tetragonale Erscheinungsform als labile, die monokline als stabile Modification anzusprechen hat. Ausserhalb der Flüssigkeit, in welcher sie sich gebildet haben, sind beide Erscheinungsformen beständig.

Beim Erhitzen verhalten sich beide Modificationen gleichartig. Bei 122° schmelzen sie unter gleichzeitiger Zersetzung und Abscheidung von metallischem Gold.

Dieser Dimorphismus erinnert an die bei zahlreichen complexen Metallverbindungen nachgewiesene Eigenschaft, in verschiedenen Körperformen auftreten zu können. Auf Grund der geistvollen Hypothese von Alfred Werner sind diese verschiedenen Erscheinungsformen durch Stereoisomerie erklärt worden. Zur Erklärung des Dimorphismus der Goldverbindung ist indessen die Werner'sche Hypothese nicht anwendbar, auch unterscheiden sich die beiden Modificationen durch leichte Ueberführbarkeit in einander wesentlich von den viel beständigeren, stereoisomeren Modificationen complexer Metallverbindungen. Ob der beschriebene Dimorphismus auf Polymerie beruht, dürfte schwer nachzuweisen sein, da man annehmen muss, dass die Verbindung in Lösung stets nur in ihrer labilen Modification vorhanden ist.

Die Beständigkeit der Verbindung ist nicht sehr gross. Man kann sie kaum umkrystallisiren, ohne dass eine geringe Goldabscheidung stattfände. Durch Zusatz von Benzylsulfid zur Lösung der Substanz kann dieser Neigung zum Zerfall einigermaassen vorgebeugt werden. Bei der Züchtung grösserer Krystalle ist dieser Zusatz nothwendig. Insbesondere grössere Krystalle färben sich am Lichte gelb. Bei längerer Aufbewahrung unter Luft- und Licht-Abschluss nehmen

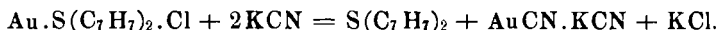
¹⁾ Zeitschr. für Krystallogr. 37, 265 [1903].

sie mitunter eine violette Färbung an, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren.

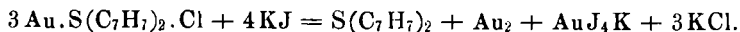
Die Constitution der Verbindung kann, sobald man an dem starren Begriff der Valenz festhält, durch die Formeln $\text{Cl} \cdot \text{Au} : \text{S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ oder $\text{Au} \cdot \text{S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2 \cdot \text{Cl}$ ausgedrückt werden, je nachdem man annimmt, dass das Chloratom in der Anziehungssphäre des Gold- oder der des Schwefel-Atomes befindlich ist. Durch die im Nachfolgenden beschriebenen chemischen Umsetzungen ist diese Frage nicht eudgültig entschieden worden.

Die Substanz ist durch ihre Farblosigkeit und alle Reactionen als eine Auroverbindung gekennzeichnet. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in ihre Chloroformlösung fällt Aurosulfid¹⁾, Au_2S , als graubrauner Niederschlag. Mercaptane geben eine weisse Fällung von unlöslichen Auromercaptiden. So wurde das Auroisamylmercaptid (Ber. Au 65.5, gef. Au 64.4) und das Aurobenzylmercaptid (Ber. Au 63.6, gef. Au 61.3) erhalten.

Wird die Chloroformlösung der Substanz mit einer weingeistigen Lösung von Cyankalium (mindestens 2 Mol. Cyanid auf je 1 Mol. Gold) versetzt, so hinterbleiben nach dem Verdunsten der Flüssigkeit neben krystallinischen Krusten die charakteristischen Tafeln des Dibenzylsulfids (Schmp. 49°). Der wässrige Auszug scheidet auf Zusatz von Salzsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade gelbes, krystallinisches Aurocyanid aus. Die Einwirkung hat also nach folgender Gleichung stattgefunden:



Weingeistige Jodkaliumlösung bringt in der Chloroformlösung der Auroverbindung bräunliche Färbung hervor. In der Flüssigkeit ist freies Jod nachzuweisen. Der Verlauf der Reaction kann durch die Beschaffenheit des Verdunstungsrückstandes mit aller Bestimmtheit erkannt werden. Neben kleineren Würfeln von Chlorkalium und grösseren von Jodkalium bemerkt man die Tafeln des Dibenzylsulfids. Ein Theil des Goldes hat sich in metallischem Zustande abgeschieden, und ferner sind concentrisch gruppirte, tiefschwarze Nadelchen der Verbindung AuJ_4K zu sehen. Das ursprünglich gebildete Aurojodid, AuJ , ist also in bekannter Weise durch das im Ueberschuss vorhandene Jodkalium unter Abscheidung von metallischem Gold in das Aurikaliumjodid, AuJ_4K , übergeführt worden:



Alkoholische Silbernitratlösung verursacht in der Chloroformlösung der Verbindung eine tiefschwarze Fällung, welche aus einem

¹⁾ L. Hoffmann und G. Krüss, diese Berichte 20, 2374 [1887].

Gemisch von Chlorsilber und Goldoxydul besteht. Durch Zusatz der genügenden Menge von Silbernitrat wird das Gold vollständig ausgefällt. Das in Lösung bleibende Dibenzylsulfid wird durch den frei werdenden Salpetersäurerest verändert.

Die interessanteste Umwandlung erleidet die Auroverbindung durch wässriges Ammoniak. Wird die fein vertheilte Substanz mit wässrigem Ammoniak unter Zugabe von Aether geschüttelt, so löst sie sich schnell, und man erhält zwei wasserhelle Schichten, deren obere nach dem Verdunsten des Aethers reines Dibenzylsulfid zurücklässt. Die wässrige Schicht wird nach dem Abdunsten des Aethers filtrirt und über Schwefelsäure zum Verdunsten gebracht. In dem Maasse, in welchem das Ammoniakgas abdunstet, scheiden sich an der Oberfläche der Flüssigkeit weisse, sphäroidische, mikrokrySTALLINISCHE Concretionen ab, welche weiterhin als geschlossene Schicht die Oberfläche bedecken, sodass, um vollständige Verdunstung des Wassers zu erreichen, diese Schicht durchstossen werden muss. Schliesslich bleiben glanzlose Krusten von kreideartigem Aussehen zurück, die oberflächlich schiefergrau gefärbt sind. Die Krusten sind anfangs wasserhaltig, verlieren jedoch bei weiterem Verweilen im Exsiccator an Gewicht. Die Bestimmung des Goldgehaltes ergab anfangs 55.5, nach eintägigem Verweilen über Schwefelsäure 57.4, nach 8 Tagen im zerriebenen Zustande 78.0 pCt. Die Formel des Auroaminchlorids, $\text{Au.NH}_3.\text{Cl}$, erfordert einen Goldgehalt von 79.0 pCt. Wegen der leichten Veränderlichkeit der Verbindung wurde das Verhältniss bestimmt, in welchem Gold und Chlor in ihr enthalten sind. Aus einem unbestimmten Volumen der farblosen, ammoniakalischen Lösung wurde das Gold mittels Hydroxylaminsulfat in der Wärme und aus dem Filtrat das Chlor in gewöhnlicher Weise ausgefällt.

Erhalten: Au 0.2781 g; AgCl 0.2034 g = Cl 0.0503 g. Für $\text{Au.NH}_3.\text{Cl}$:
 Au:Cl ber. 1:1; gef. 1:1.007.

Die Verbindung ist in festem Zustande in Wasser unlöslich, löst sich jedoch leicht in wässrigem Ammoniak unter Zurücklassung geringer Spuren einer flockigen, dunkelfarbigem Substanz, deren Entstehung offenbar auf die oberflächliche Zersetzung zurückzuführen ist. Das Auroaminchlorid zersetzt sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen, zwischen 150° und 200° unter Abgabe von alkalisch reagirendem Gas, das später durch solches von saurer Reaction verdrängt wird, zugleich bildet sich ein Sublimat von Chlorammonium, während metallisches Gold zurückbleibt.

Durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Aurochlorid AuCl wurde eine farblose Lösung erhalten, die beim Verdunsten einen

festen Körper hinterliess, der in seinem Verhalten durchaus dem beschriebenen Auroaminchlorid entsprach¹⁾.

Kurz vor Abschluss dieser Zeilen wurde die Beobachtung gemacht, dass das Auroaminchlorid auch erhalten werden kann durch vorsichtige Zugabe von alkoholischem Ammoniak zu der Chloroformlösung der Aurosulfinverbindung. Es fällt als ein rein weisser, kryptokrystallinischer Niederschlag aus, der viel grössere Beständigkeit zeigt als der aus wässriger Lösung erhaltene Körper und im trocknen Zustande fast genau den von der Formel $\text{Au} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl}$ geforderten Goldgehalt besitzt. Ber. Au 79.0, gef. Au 78.7 pCt. Auf Grund dieser Beobachtung soll eine genauere Untersuchung des Auroaminchlorids unternommen werden.

Durch das im Vorstehenden gekennzeichnete Verhalten der Auroverbindung wird die ungemein geringe Haftfestigkeit des Schwefels am Goldatome nachgewiesen. Auf diese Thatsache sind alle die Verschiedenheiten zurückzuführen, welche die Goldverbindung gegenüber den beständigeren Platosulfinverbindungen Blomstrand's in ihrem Verhalten zeigt. Man wird also die Formel $\text{Au} \cdot \text{S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2 \cdot \text{Cl}$ und den Namen Auro-dibenzylsulfinchlorid mit der Constitution des Körpers in Einklang bringen können.

2. Dichlorauri-dibenzylsulfid, $[\text{Au}, \text{Cl}_2, \text{S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2]$.

Die bei Herstellung des Aurodibenzylsulfinchlorids auftretende intermediäre farbige Verbindung kann leicht in reinem Zustande erhalten werden. Aetherische Lösungen von Goldchlorwasserstoffsäure (2 Mol.) und Dibenzylsulfid (3 Mol.) werden gemischt. Nach vollendeter Abscheidung des voluminösen, orangefarbenen Niederschlages wird dieser abfiltrirt, mit Aether gewaschen und nach dem Trocknen aus siedendem Chloroform umkrystallisirt. Man erhält so sehr feine, seidenglänzende Nadeln von feuriger Orangefarbe. Bei langsamem Verdunsten der Chloroformlösung werden etwas compactere Nadeln von dunklerer Farbe

¹⁾ Es ist auffallend, dass diese so leicht darstellbare und für die Chemie des Goldes nicht unwichtige Verbindung nirgends in der Literatur näher beschrieben ist. Mir ist nur eine kurze Bemerkung in Fehling's Handwörterbuch der Chemie III, 480 auffindbar gewesen, welche lautet: » AuCl bildet mit NH_3 eine farblose, in seidenglänzenden Nadeln krystallisirende, leicht zersetzbare Verbindung: AuClNH_3 ? Blomstrand.« Diese Notiz ist übergegangen in Dammer's Handbuch der anorg. Chem. III, 761. Da indessen Kurakow: Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 528, bei Gelegenheit seiner Speculationen über die Constitution der complexen Metallverbindungen auch das Auroaminchlorid in den Kreis seiner Betrachtungen zieht, so ist wohl anzunehmen, dass eine genauere Beschreibung dieses Körpers existire, sei sie von Blomstrand selbst, oder von einem anderen Forscher gegeben.

erhalten. Diese Verbindung ist vollkommen licht- und luft beständig. Sie ist schwer in Aether und in Alkohol, wenig in kaltem, reichlich in siedendem Chloroform löslich. Die Lösungen sind gelb bis gelbroth gefärbt. Die alkoholische Lösung des Körpers entfärbt sich langsam bei längerem Stehen, schnell beim Erhitzen zum Sieden unter Reduction eines Theiles des in ihr enthaltenen Goldes. In der farblos gewordenen Lösung ist Aurodibenzylsulfinchlorid enthalten. Der Körper schmilzt bei 127° unter gleichzeitiger Zersetzung, Abscheidung von metallischem Gold und deutlich bemerkbarer Gasentwicklung.

Zur Analyse der Verbindung wurde der Gold-, Chlor- und Schwefel-Gehalt bestimmt, der erste durch Glühen der Substanz. Die Substanz wurde ferner mit einem Ueberschuss von alkoholischer Kalilauge zur Trockne verdampft und aus dem wässrigen Auszuge das Chlor gefällt. Nach der Behandlung der Substanz mit concentrirter Salpetersäure wurde in dem Filtrat vom ausgeschiedenen Gold der Schwefel als Schwefelsäure bestimmt.

Verbindung aus AuCl_3 und $\text{S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$. 0.3922 g Sbst.: 0.1604 g Au. — 0.4812 g Sbst.: 0.2821 g AgCl. — 0.5304 g Sbst.: 0.2438 g BaSO_4 .

Verbindung aus $\text{AuS}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Cl}$ und $\text{OS}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ (vergl. unten). 0.5168 g Sbst.: 0.2119 g Au. — 0.4229 g Sbst.: 0.2469 g AgCl. — 0.6015 g Sbst.: 0.2744 g BaSO_4 .

$\text{Cl}_2\text{AuS}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$. Ber. Au 40.9, Cl 14.7, S 6.6.

Gef. » 40.9, 41.0, » 14.5, 14.4, » 6.4, 6.3.

In Ermangelung eines wirklich rationell gebildeten Namens möge die Verbindung als Dichlorauro-dibenzylsulfid bezeichnet werden. Sie besitzt alle Kennzeichen einer Auriverbindung. Für eine solche Auffassung spricht vor allen Dingen ihre Körperfarbe. Alkoholische Ammoniaklösung verursacht in der Chloroformlösung unter Entfärbung der Flüssigkeit die Bildung eines lehmfarbenen, amorphen Niederschlages, der im trocknen Zustande beim Erhitzen schwach explodirt. Schwefelwasserstoff bewirkt eine tief schwarze Fällung von sogenanntem Auriaurosulfid, Au_2S_2 ¹⁾. Alkoholische Kalilauge verursacht vollständige Fällung des Goldes in Form eines tief schwarzen Niederschlages²⁾.

Beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung des Aurodibenzylsulfinchlorids färbt sich diese intensiv gelb. Die Einwirkung geht wahrscheinlich weiter als bis zur blossen Addition des Halogens. Wird dagegen die Chloroformlösung vorsichtig und allmählich mit Brom versetzt, so scheiden sich nach einiger Zeit dunkelrothe Nadeln aus, welche wahrscheinlich die Verbindung $\text{Br}(\text{Cl})\text{AuS}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ darstellen. Die Addition der Halogene an die Aurosulfidverbindung wurde des

¹⁾ L. Hoffmann und G. Krüss, diese Berichte 20, 2706 [1887].

²⁾ P. Schottländer, Ann. d. Chem. 217, 336 ff.

halb nicht näher erforscht, weil ein anderer, viel glatter verlaufender Process die Rückverwandlung der Auro- in die Auri-Verbindung gestattet, der weiter unten erwähnt werden soll.

• Eine Constitutionsformel für das Dichlorauridibenzylsulfid ist mit der unpaaren Valenzzahl des Goldes nicht in Einklang zu bringen. Die Verbindung schliesst sich einer Reihe von Goldderivaten an, deren Zusammenstellung von P. Schottländer¹⁾ gegeben ist. Dieser Forscher ist deshalb geneigt, dem Golde in den dort angeführten Verbindungen Zweiwertigkeit zuzusprechen. Allein ein Blick auf diese Liste lehrt, dass alle angeführten Derivate nicht gut charakterisirte Verbindungen sind, ja dass sogar die Existenz einiger von ihnen bestritten wird²⁾. Von keiner der angeführten Verbindungen kann eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt werden, da es nicht möglich ist, sie unzersetzt in Lösung zu bringen. Mit dem Dichlorauridibenzylsulfid, welches sich unzersetzt in Chloroform löst, wurde die Bestimmung seines Molekulargewichtes nach der Methode der Siedepunkterhöhung ausgeführt.

Lösungsmittel	Substanz	γ	gef. M	ber. M
21.83	0.1550	0.042 ⁰	607	} 482.2
»	0.2544	0.069 ⁰	608	
»	0.4033	0.110 ⁰	604	

Trotz der guten Uebereinstimmung der Versuche untereinander, welche die Unabhängigkeit des Molekulargewichtes von der Concentration der Lösung ergab, ist das Resultat ein unbefriedigendes. Der gefundene Werth liegt indessen näher dem einfachen als dem doppelten Molekulargewicht. Deshalb ist es nicht angängig, die Verbindung als eine Auriauroverbindung zu bezeichnen und ihr unter Verdoppelung des Molekulargewichtes die Constitution $(C_7H_7)_2S \begin{matrix} \searrow \\ Cl_2 \end{matrix} Au - Au \begin{matrix} \swarrow \\ Cl_2 \end{matrix} S(C_7H_7)_2$

oder $[Cl.Au : S(C_7H_7)_2 + \begin{matrix} Cl \\ | \\ Cl \end{matrix} Au : S(C_7H_7)_2]$ zu ertheilen.

Erst wenn das Verhalten des Aurichlorids zu noch anderen organischen Sulfiden (es empfiehlt sich zu diesem Zweck besonders das Diäthylendisulfid) erforscht sein wird, werden berechnete Schlüsse auf die Constitution der beschriebenen Verbindung gezogen werden können.

¹⁾ Ann. d. Chem. 217. 380.

²⁾ G. Krüss und F. W. Schmidt, diese Berichte 20, 2643 [18-7].

III. Ueber den chemischen Vorgang bei Bildung der Verbindungen des Aurichlorids mit dem Dibenzylsulfid.

Die beschriebenen Goldverbindungen entstehen unter Abspaltung von Chloratomen, über deren Wirkungsweise Rechenschaft zu geben ist. Das abgespaltene Chlor wirkt verändernd ein auf das im Ueberschuss befindliche Dibenzylsulfid unter Bildung von Substanzen, die aus dem Reaktionsgemisch isolirt und ihrer chemischen Natur nach bestimmt werden müssen. Wird die bei der beschriebenen Herstellung von Dichlorauridibenzylsulfid erhaltene gelbe, ätherische Mutterlauge durch Schwefelwasserstoff vom Gold befreit und das farblose Filtrat zur Entziehung des Salzsäuregehalts mit Wasser geschüttelt, so hinterlässt die abgetrennte ätherische Schicht eine aus feinen Blättchen bestehende Krystallisation. Aus dieser entfernt man noch vorhandenes Dibenzylsulfid durch Behandeln mit kleinen Mengen von Aether und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Aether um.

Man erhält auf diese Weise weiche, perlmutterglänzende Krystallblätter vom Schmp. 133°, welche sich in allen ihren Eigenschaften mit dem aus Dibenzylsulfid und Salpetersäure leicht erhältlichen Dibenzylsulfinoxyd¹⁾, $O:S(C_7H_7)_2$, als identisch erweisen.

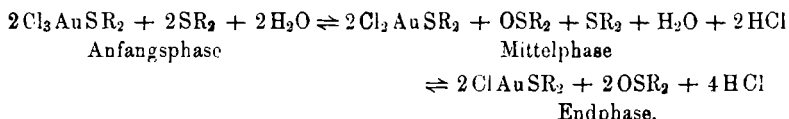
Die Entstehung dieses Körpers geht unter Mitwirkung des in dem Lösungsmittel und in dem verwendeten Goldsalz befindlichen Wassers vor sich: $2AuCl_3 + 3S(C_7H_7)_2 + H_2O = 2Cl_2AuS(C_7H_7)_2 + OS(C_7H_7)_2 + 2HCl$. Es muss hierbei als Zwischenkörper ein unbeständiges Chloradditionsproduct, $Cl_2S(C_7H_7)_2$, angenommen werden. Zu dieser Annahme berechtigt die Existenz von sehr leicht zersetzlichen Additionsproducten der Halogene an Sulfide von aliphatischen Radicalen kleinen Molekulargewichts²⁾.

Beim Mischen von Lösungen von Goldchlorid mit Lösungen von Dibenzylsulfid geht jedenfalls die Anlagerung des Sulfids an die Goldverbindung (bei Anwendung von Goldchlorwasserstoffsäure unter Abspaltung von Salzsäure) momentan vor sich, worauf man aus der tief orangerothten Färbung, welche die gemischten Lösungen sofort annehmen, schliessen darf. Man kann demnach als Anfangsphase der von dem Aurichlorid zum Aurodibenzylsulfinchlorid führenden Reaction den Zustand: $Cl_3AuS(C_7H_7)_2 + S(C_7H_7)_2 + H_2O$ annehmen. Die Ausscheidung des Körpers $Cl_2AuS(C_7H_7)_2$ kann als intermediäre Phase angesehen werden,

¹⁾ C. Märcker, Ann. d. Chem. 136, 75; R. Otto und R. Lüders, diese Berichte 13, 1284 [1880].

²⁾ Cahours, Ann. d. Chem. 135, 355.

so dass der ganze Verlauf der Reaction durch die folgenden Phasen (R = C₇H₇) gekennzeichnet ist:



Auf Grund einer ganz zufälligen Beobachtung konnte nachgewiesen werden, dass die oben durch ihre Phasen gekennzeichnete Reaction vollkommen umkehrbar ist, wie die Pfeile andeuten sollen. Diese Thatsache war nach Beschaffenheit der Phasen durchaus nicht vorauszusehen. Wird in eine der Endphase entsprechende Lösung von Aurodibenzylsulfinchlorid und Dibenzylsulfinoxyd (nur Chloroform ist als Lösungsmittel anwendbar) Chlorwasserstoff eingeleitet, so kann man den Zustand der Lösung his zur Mittelfase oder über diese hinweg bis zur Ausgangsphase zurückführen, je nach dem Mengenverhältniss, in welchem die beiden Ingredientien angewandt worden sind. Das Dibenzylsulfinoxyd verhält sich dem Chlorwasserstoff gegenüber wie ein Superoxyd.

Wird in eine Lösung von ClAuS(C₇H₇)₂ und OS(C₇H₇)₂ (Letzteres in einer zur Ueberführung in die Anfangsphase unzureichenden Menge) ein langsamer Strom trocknen Chlorwasserstoffgases geleitet, so nimmt die farblose Flüssigkeit sofort gelbe Färbung an, die sich nach und nach bis zur gelbrothen Nuance vertieft. Die Flüssigkeit erscheint zugleich leicht getrübt durch das entstandene Wasser, welches sich nach einiger Zeit in deutlich erkennbaren Tröpfchen an der Oberfläche ansammelt. Allmählich scheiden sich die orangefarbenen Nadeln der intermediären Auriverbindung Cl₂AuS(C₇H₇)₂ ab. Aus einer Mischung von 3.84 g ClAuS(C₇H₇)₂ und 0.93 g OS(C₇H₇)₂ wurden auf diese Weise 3.28 g Cl₂AuS(C₇H₇)₂ erhalten, während nach der Berechnung 3.89 g entstehen sollten. Der bei dem Versuche sich ergebende Fehlbetrag ist leicht durch die nicht unbeträchtliche Löslichkeit der sich abscheidenden Substanz in Chloroform zu erklären.

Löst man gleiche Gewichtstheile von ClAuS(C₇H₇)₂ und OS(C₇H₇)₂ in Chloroform, so färbt sich beim Einleiten von Salzsäure, ohne dass eine Ausscheidung erfolgt, die Flüssigkeit viel tiefer gelbroth. Erst nach etwa 24 Stunden, wenn aus dem offenen Gefäss die Salzsäure entweichen kann, bilden sich allmählich die charakteristischen orangefarbenen Nadeln der Verbindung Cl₂AuS(C₇H₇)₂, deren Entstehung auf die Reduction der der Anfangsphase entsprechenden, leicht löslichen Verbindung Cl₃AuS(C₇H₇)₂ durch das entstandene Dibenzylsulfid zurückzuführen ist.

Die Identität der auf dem beschriebenen Wege erhaltenen Verbindung $\text{Cl}_2\text{AuS}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ und der direct aus Goldchlorid und Dibenzylsulfid entstehenden wurde mit aller Bestimmtheit erwiesen (vergl. die oben angeführte Analyse).

Es scheint, dass die dem Dibenzylsulfinoxyd zukommende Eigenschaft, gegenüber dem Chlorwasserstoff als Superoxyd zu wirken, den Sulfinoxyden im allgemeinen zukommt.

Diphenyl-sulfinoxyd, $\text{OS}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (aus Thionylchlorid, OSCl_2 , und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten), ist ebenfalls im Stande, das Aurodibenzylsulfinchlorid bei Einwirkung von Salzsäure auf die gemischte Lösung beider Körper in die Verbindung $\text{Cl}_2\text{AuS}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ überzuführen.

Der Process der Bildung des Aurodibenzylsulfinchlorids aus dem Aurichlorid verläuft in der oben angedeuteten Weise nur, wenn das nöthige Wasser und die genügende Menge von Dibenzylsulfid vorhanden ist. Arbeitet man unter Ausschluss von Feuchtigkeit, indem man z. B. das vollkommen wasserfreie Salz AuCl_4NH_4 mit einer Chloroformlösung von Dibenzylsulfid zusammenbringt, so findet ebenfalls Einwirkung unter Salzsäureentwicklung statt. Hierbei scheinen die abgespaltenen Chloratome auf den Wasserstoff der im Benzylreste vorhandenen Methylengruppe einzuwirken. Ist dagegen eine ungenügende Menge von Dibenzylsulfid vorhanden, so wirken die Chloratome auf das gebildete Dibenzylsulfinoxyd in der Weise ein, dass Benzaldehyd und Dibenzyldisulfid entstehen.

Die gleiche Spaltung erleidet aber das Dibenzylsulfinoxyd auch schon unter der Einwirkung trocknen Chlorwasserstoffgases für sich allein. Dieser Vorgang soll Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

501. L. Spiegel: Weitere Mittheilungen über das Yohimbin.

2. Abhandlung: Die Methylierung der Yohimboasäure.

[Gemeinsam mit H. Kaufmann.]

(Eingegangen am 8. August 1905.)

In der letzten Mittheilung¹⁾ ist angegeben worden, dass bei Einwirkung von Diazomethan auf Yohimboasäure eine schön krystallisirende Substanz vom Schmp. 296° und eine in organischen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche, die bei ca. 125° schmilzt, erhalten wurden, dass die erste auch schon bei Einwirkung von kaltem Methylalkohol auf Yohimboasäure entsteht.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1759 [1904].