

saurem oder lysalbinsaurem Natrium auf ihre Wasserstoff aktivierende Wirkung geprüft.

Für die Versuche mit kolloidalem Kupfer verwendeten wir die kürzlich von Paal und Leuze¹⁾ beschriebene rote Modifikation des Hydrosols. Da sich kolloidale Kupferlösungen an der Luft rasch oxydieren, so wurde eine 0.01 g Kupfer entsprechende Menge von kolloidalem Kupferoxyd²⁾ abgewogen, in 10 ccm Wasser gelöst und durch Erwärmen mit einem geringen Überschuß von Hydrazinhydrat in das rote Kupferhydrosol übergeführt. Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß Hydrazinhydrat unter den gegebenen Versuchsbedingungen Nitrobenzol nicht zu reduzieren vermag, wurde die kolloidale Kupferlösung mit 10 ccm der 2 g Nitrobenzol enthaltenden alkoholischen Lösung vermischt und bei 80° 5 Stunden lang reiner Wasserstoff eingeleitet. Anilin konnte auch nicht in Spuren nachgewiesen werden. Dasselbe negative Ergebnis lieferte auch das nach Paal³⁾ dargestellte kolloidale Gold bei 80° und 4- resp. 10-stündiger Einwirkung des Wasserstoffs. 0.05 g kolloidales Silber (Lysargin, nach Paal⁴⁾ dargestellt, gaben nach 6-stündigem Einleiten von Wasserstoff bei 80° deutlich nachweisbar Anilin, doch war seine Menge für eine quantitative Bestimmung nicht hinreichend. Auch ein Präparat von kolloidalem Osmium⁵⁾ mit protalbinsaurem Natrium, 37.9 % Osmium enthaltend und in fester Form mit Wasserstoff frisch reduziert, zeigte geringe katalytische Wirkung. 0.12 g des Präparats (= 0.046 g Os) gaben nach 4-stündiger Einwirkung des Wasserstoffs bei 80°, wie das kolloidale Silber Anilin in nur qualitativ nachweisbarer Menge.

304. W. Borsche und W. Lange: Über einige neue schwefelhaltige alicyclische Verbindungen.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 29. April 1907.)

Vor einiger Zeit haben wir an dieser Stelle ein Verfahren angegeben, mit dessen Hilfe wir vom *R*-Hexanol aus die einfachsten Vertreter der bis dahin unbekanntenen hydroaromatischen Sulfo Säuren und Mercaptane, Hexahydrobenzol-sulfosäure und Hexahydrothiophenol gewinnen konnten⁶⁾. Über einige weitere schwefelhaltige ali-

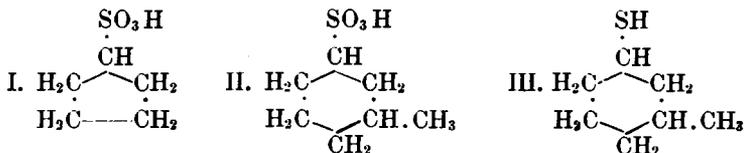
¹⁾ Diese Berichte **39**, 1550 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 1545 [1906].

³⁾ Diese Berichte **35**, 2236 [1902]. ⁴⁾ Diese Berichte **35**, 2224 [1902].

⁵⁾ Diese Berichte **40**, 1400 [1907], Präparat VII der Abhandlung.

⁶⁾ Diese Berichte **38**, 2766 [1905]; **39**, 392 [1906].

cyclische Verbindungen, die wir inzwischen auf dem gleichen Wege erhielten, nämlich über *R*-Pentan-sulfosäure (I.), Hexahydro-toluol-*m*-sulfosäure (II.) und Hexahydrothio-*m*-kresol (III.) soll im folgenden kurz berichtet werden.



I. *R*-Pentan-sulfosäure.

Bei der Darstellung der *R*-Pentansulfosäure gingen wir aus vom *R*-Pentylbromid, das bereits von J. Wislicenus und Hentschel durch Sättigen des *R*-Pentanol mit gasförmigem Bromwasserstoff erhalten worden ist¹⁾. Wir fanden es bequemer, den Alkohol mit der fünffachen Menge konzentrierter, wäßriger Säure im Bombenrohr eine Stunde lang auf 100° zu erhitzen, und gewannen so aus 20 g Pentanol 22 g Bromid vom Sdp₇₅₀. 136—138°.

Das gesamte Bromid wurde mit 100 ccm Äther verdünnt, 3.5 g Magnesiumspäne hinzugefügt und, als diese aufgelöst waren, unter guter Kühlung mit Schwefeldioxyd gesättigt. Das Reaktionsgemisch ließen wir in einer Schale an der Luft stehen, bis Äther und schwefelige Säure sich verflüchtigt hatten, nahmen das rohe *R*-pentylsulfinsäure Magnesium mit Wasser auf, schüttelten die Lösung zur Entfernung der neutralen Produkte mit Äther durch²⁾ und oxydierten sie dann in der früher beschriebenen Weise mit Permanganat. Beim Eindampfen der vom Braunstein abfiltrierten Flüssigkeit resultierte ein Salzgemisch, aus dem sich das Kaliumsalz der Sulfosäure durch Auskochen mit absolutem Alkohol leicht isolieren ließ. Die Ausbeute daran war leider ziemlich gering: sie betrug 5 g farbloser Krystallblättchen, die für die Analyse durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurden.

0.2523 g Sbst.: 0.2934 g CO₂, 0.1152 g H₂O. — 0.2113 g Sbst.: 0.0972 g SO₄K₂.

C₅H₉O₃SK. Ber. C 31.87, H 4.82, K 20.79.

Gef. » 31.72, » 5.11, » 20.65.

¹⁾ Ann. d. Chem. **275**, 324 [1893].

²⁾ Dabei könnte möglicherweise auch etwas Sulfinsäure in den Äther gehen. Wir wuschen den Ätherauszug deshalb mit verdünnter Kalilauge und verarbeiteten die Waschlüssigkeit dann mit dem Magnesiumsalz zusammen weiter.

Aus dem Kaliumsalz bereiteten wir uns *R*-Pentan-sulfochlorid, indem wir 4 g davon, in 40 ccm Petroläther suspendiert, mit 4 g Phosphorpentachlorid umsetzten. Es blieb beim Verdunsten der von den anorganischen Reaktionsprodukten befreiten Ligroinlösung als farbloses, schweres Öl von dem charakteristischen Geruch der Sulfochloride zurück. Durch warmes Wasser wird es ziemlich leicht zu *R*-Pentansulfosäure verseift, die bei längerem Aufbewahren im Exsiccator zu einer farblosen, sehr hygroskopischen Krystallmasse erstarrt. Mit Anilin vereinigt es sich in ätherischer Lösung zu *R*-Pentansulfanilid, $C_5H_9 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, das aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in farblosen, derben Kryställchen, aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln erhalten wird und sich bei $89.5-90.5^\circ$ verflüssigt.

0.1935 g Sbst.: 10.5 ccm N (14° , 750 mm).

$C_{11}H_{15}O_2NS$. Ber. N 6.23. Gef. N 6.27.

II. Hexahydrotoluol-*m*-sulfosäure.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieser Sulfosäure und des zugehörigen Mercaptans diente uns 3-Methyl-*R*-hexanol aus *d*-Methyl-*R*-hexanon, das zur Umwandlung in *m*-Chlor-hexahydrotoluol fünf Stunden lang mit der 6-fachen Menge rauchender Salzsäure auf 100° erhitzt wurde. Ausbeute an reinem Chlorid ($Sdp_{20} = 58-59^\circ$) etwa 70 % der Theorie.

132 g davon wurden mit 750 ccm Äther vermischt, mit 24 g angeätzter Magnesiumspäne in Reaktion gebracht und dann in üblicher Weise in das Magnesiumsalz der Sulfinsäure übergeführt. Dieses wurde nach dem Verdunsten des Äthers in pulverisiertem Zustande in 500 ccm eiskalte 20-prozentige Schwefelsäure eingetragen, die ölig ausfallende Sulfinsäure mit Äther aufgenommen und dieser dann so oft mit 10-prozentiger Kalilauge extrahiert, bis die alkalische Reaktion der letzteren bestehen blieb¹⁾. Die Auszüge wurden vereinigt und oxydiert.

Das Kaliumsalz der Methyl-*R*-hexan-3-sulfosäure, das so in einer Ausbeute von etwa 50 % der Theorie erhalten wird, krystallisiert aus Wasser in großen, sich fettig anfühlenden Blättern, aus absolutem Alkohol in silberglänzenden Krystallschuppen; seine wäßrige Lösung schäumt stark beim Umschütteln.

0.3026 g Sbst.: 0.4315 g CO_2 , 0.1640 g H_2O .

$C_7H_{13}O_3SK$. Ber. C 38.83, H 6.06.

Gef. » 38.89, » 6.06.

Ein Versuch, die Verbindung $C_7H_{13} \cdot SO_3K$ durch Abspaltung von SO_3KH in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff C_7H_{12} zu verwandeln, hatte ein nur sehr wenig zufriedenstellendes Ergebnis:

¹⁾ Über die Aufarbeitung der im Äther zurückbleibenden neutralen Produkte cf. weiter unten.

20 g Kaliumsalz wurden in Portionen von 5 g der trocknen Destillation unterworfen. Dabei wurde neben etwas Wasser eine ölige, dunkelgefärbte Flüssigkeit erhalten, die aber in der Hauptsache aus hochsiedenden, teerartigen Produkten bestand. Die um 100° siedenden Fraktionen, die das erwartete Tetrahydrotoluol hätten enthalten müssen, wogen etwa 1 g, waren aber augenscheinlich noch sehr unrein und lieferten nur minimale Mengen eines festen, bei 103° schmelzenden Nitrosats.

Methyl-*R*-hexan-3-sulfochlorid wurde durch Digestion von 20 g gut getrocknetem Kaliumsalz, die in 100 ccm Ligroin suspendiert waren, mit 22 g Phosphorpentachlorid als schwach gelbliches, in Wasser unter sinkendes Öl gewonnen (Sdp₁₄ = 143—144° unter geringer Zersetzung), und daraus durch mehrtägiges Erwärmen mit Wasser die Methyl-*R*-hexan-3-sulfosäure selbst. Beim Eindunsten der Lösung blieb sie als allmählich erstarrendes Öl zurück und bildete, auf Ton abgepreßt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, farblose, sehr hygroskopische Nadeln, die bei 93—94° schmolzen und ihrem Schwefelgehalt nach noch zwei Moleküle Krystallwasser enthielten.

0.1610 g Sbst.: 0.1762 g SO₄Ba.

C₇H₁₄O₃S + 2H₂O. Ber. S 14.97. Gef. S 15.03.

Verschiedene Versuche, das Sulfochlorid mit Anilin zum Sulfanilid umzusetzen, lieferten an Stelle des erhofften krystallinischen immer nur dunkelfarbige, flüssig bleibende, nicht näher charakterisierbare Produkte.

Um die bei der Reaktion zwischen 3-Chlor-methyl-*R*-hexan und Magnesium und der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Organomagnesiumverbindung gebildeten neutralen Nebenprodukte näher kennen zu lernen, unterwarfen wir das Öl, das beim Eindunsten der mit Kalilauge extrahierten Ätherlösung zurückblieb, zuerst einer Wasserdampfdestillation. Im Destillat fanden sich danach etwa 5 g (durch Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die Organomagnesiumverbindung) regeneriertes Methyl-hexanol und 4 g des bereits von Kursanoff¹⁾ beschriebenen 3,3'-Dimethyldi-*R*-hexyls vom Sdp. 263—264°, im Destillationsgefäß 10 g eines mit den Wasserdämpfen nichtflüchtigen, dickflüssigen Öls, das in der Hauptsache wohl aus 3,3'-Dimethyldi-*R*-hexylsulfoxyd, (C₆H₁₀.CH₃)₂SO, bestand. Es wurde, da es auch bei längerem Aufbewahren nicht erstarren wollte, mit der berechneten Menge [ca. 4 g] Kaliumpermanganat und 125 ccm Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure in der Kälte geschüttelt, bis Entfärbung eingetreten war, und so in 3,3'-Dimethyldi-*R*-hexylsulfon, (C₆H₁₀.CH₃)₂SO₂, übergeführt, das von gleichzeitig ausge-

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1902, 1, 1278.

schiedenem Mangansuperoxyd durch Auskochen mit Alkohol getrennt und beim Verdunsten der Lösung in schönen, weißen Krystallnadeln erhalten wurde. Es ist in Wasser praktisch unlöslich und schmilzt bei 153°¹⁾.

0.1586 g Sbst.: 0.3779 g CO₂, 0.1488 g H₂O.

C₁₄H₂₆O₂S. Ber. C 65.05, H 10.14.

Gef. » 64.98, » 10.49.

III. Hexahydrothio-*m*-kresol.

Hexahydrothio-*m*-kresol gewannen wir zuerst, ähnlich wie das *R*-Hexylmercaptan²⁾, durch Reduktion des Methyl-*R*-hexan-3-sulfochlorids mit Zinn und Salzsäure. Die Ausbeute an reinem Sulphydrat, die wir so erhielten, war aber ziemlich gering: sie betrug wenig über $\frac{1}{5}$ der theoretisch möglichen; ein großer Teil des Sulfochlorids war, wie sich bei näherer Untersuchung herausstellte, der Reduktion entgangen und in die Sulfosäure zurückverwandelt worden.

Sehr viel befriedigender verlief ein Versuch, Methyl-*R*-hexyl-3-sulphydrat nach der Methode von Wuyts und Cosyns, durch Einwirkung von Schwefel auf Methyl-*R*-hexylmagnesiumchlorid zu bereiten, bei dem wir folgendermaßen verfahren:

Wir lösten 3.6 g Magnesiumspäne mit 18 g Methylhexylchlorid in 100 ccm Äther und trugen dann unter Eiskühlung und gutem Umschütteln 4.4 g Schwefelpulver in kleinen Portionen ein, ließen das Gemisch einige Zeit in der Kälte stehen und erwärmten schließlich noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, bis aller Schwefel verschwunden und statt seiner eine feste, weiße Verbindung ausgeschieden war. Sie wurde durch Zugabe von Eis und konzentrierter Salzsäure [30 ccm] vorsichtig zersetzt, die ätherische Schicht abgehoben und das darin enthaltene Reaktionsprodukt einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat fanden sich etwa 9 g Mercaptan. Beinahe ebensoviel wog der schwer flüchtige Destillationsrückstand, vermutlich ein Gemisch höher geschwefelter Verbindungen, das sich aber auch unter stark vermindertem Druck nicht unzersetzt destillieren ließ und darum nicht in seine Bestandteile zerlegt werden konnte.

Hexahydrothio-*m*-kresol siedet unter gewöhnlichem Druck bei 172—174°. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und von durchdringendem Mercaptangeruch; es löst sich leicht in verdünnter Natronlauge, liefert in alkoholischer Lösung mit Sublimat einen weißen, mit Bleiacetat einen gelben, krystallinischen Niederschlag und mit Quecksilberoxyd ein öliges, farb- und geruch-

¹⁾ Aus dem bei der Oxydation des sulfinsäuren Salzes ausfallenden Manganschlamm konnten wir durch siedenden Alkohol ebenfalls eine geringe Menge [etwa 0.5 g] des Sulfons isolieren.

²⁾ Diese Berichte **39**, 393 [1906].

loses, ätherlösliches Mercaptid, das nicht krystallisieren wollte und sich bei einem Versuch, es im Vakuum zu destillieren, unter Abscheidung von Quecksilber und Schwefelquecksilber zersetzte.

Analyse des Mercaptans:

0.2103 g Sbst.: 0.4981 g CO₂, 0.2066 g H₂O.

C₇H₁₄S. Ber. C 64.53, H 10.84.

Gef. » 64.60, » 10.99.

305. A. Werner und A. Fröhlich: Über stereoisomere Dichloro-dipropylendiamin-kobaltisalze.

(Eingegangen am 28. April 1907.)

Da die Untersuchung der stereoisomeren Dichlorodiäthylendiamin-kobaltsalze und ihrer Derivate zu Resultaten geführt hat, die für die anorganische Konstitutions- und Konfigurationslehre wertvoll sind, so lag der Versuch nahe, durch Einführung von Homologen des Äthylendiamins zu neuen Verbindungsreihen zu gelangen, an denen die gewonnenen Ergebnisse bestätigt, eventuell erweitert werden konnten. Dies ist zunächst unter Verwendung von Propylendiamin, CH₃.CH(NH₂).CH₂.NH₂, dem Methylhomologen des Äthylendiamins erreicht worden. Im folgenden werden die von diesem Diamin sich ableitenden stereoisomeren *trans*- und *cis*-Dichloro-dipropylendiamin-kobaltsalze,



beschrieben, die den in der Äthylendiaminreihe bekannten Isomeren entsprechen. Infolge der unsymmetrischen Konstitution des Propylendiamins und des in seiner Strukturformel enthaltenen asymmetrischen Kohlenstoffatoms sind jedoch bei den Diacidodipropylendiaminkobaltisalzsalzen noch verschiedene andere neuartige Isomerieerscheinungen vor auszusehen, so daß zur vollständigen Erforschung der Isomerieverhältnisse eine größere Reihe von Arbeiten notwendig sein wird. Nur kurz sei hier zunächst auf diese theoretisch vorauszuhenden Isomerieerscheinungen hingewiesen. Da im komplexen Radikal der Dichloro-dipropylendiaminkobaltsalze, $[\text{Cl}_2 \text{Co pn}_2] \text{X}$, zwei Moleküle Propylendiamin enthalten sind, so lassen sich zunächst zwei Isomeriemöglichkeiten voraussehen, je nachdem die beiden Propylendiaminmoleküle gleiche oder entgegengesetzte asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, und berücksichtigt man gleichzeitig, daß sich die beiden Chlor-