

angesprochen werden muß. Es gelang nicht, sie in kristallisierte Form zu bringen; zum Zweck der Analyse wurde sie in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Neutralisation mit Natronlauge als schwach bläulichgrünes, fast farbloses, amorphes, in Aceton und Alkohol leicht, in Ligroin selbst in der Hitze schwerlösliches Pulver wieder gefällt.

0.1165 g Sbst.: 0.3066 g CO₂, 0.0757 g H₂O. — 0.1048 g Sbst.: 0.2748 g CO₂, 0.0689 g H₂O. — 0.0734 g Sbst.: 6.7 ccm N (20°, 721 mm).

• C₂₅H₃₁N₃O₃. Ber. C 71.26, H 7.36, N 9.98.
Gef. » 71.77, 71.51, » 7.22, 7.31, » 9.89.

Die salzsaure Lösung der Base wird durch Eisenchlorid beim Erwärmen tief rotbraun, durch Bleisuperoxyd schon in der Kälte sogleich violettrot gefärbt; die Acetonlösung nimmt auf Zusatz von wenig Eisenchlorid eine violette, durch mehr Eisenchlorid in tiefes Rotviolett übergehende Farbe an; allmählich wird die Flüssigkeit unter Abscheidung brauner Flocken schmutzig grün.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des Eidgenöss. Polytechnikums.
Oktober 1903.

532. Emil Knoevenagel und James Kenner: Zur Darstellung von Sulfinssäuren.

(Eingeg. am 1. Oktober 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Zur Bereitung aromatischer Sulfinssäuren dient mit Vorteil die durch Gattermann erschlossene Methode des Ersatzes der Aminogruppe durch die Sulfigruppe (SO₂H), der dadurch bewerkstelligt wird, daß Salze der Amine in saurer Lösung diazotiert und in Gegenwart von viel schwefliger Säure mit Kupferpulver¹⁾ oder auch mit Kupferoxydul²⁾ unter Stickstoffentwicklung zerlegt werden, wobei Kupfer oder Kupferoxydul in molekularer Menge die erforderliche Reduktion bewirken.

Später hat die Baseler Chemische Fabrik in Basel³⁾ gefunden, daß Alkohol die reduzierende Wirkung zu übernehmen vermag. Danach bedarf es bei Gegenwart von Alkohol nur geringer Mengen von Kupfersulfat, um bei Anwesenheit von viel schwefliger Säure aus Diazoniumsalzen Sulfinssäuren zu erhalten.

¹⁾ Verhandl. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1897, 83; D. R. P. 95830; diese Berichte 32, 1136 [1899].

²⁾ D. R. P. 100702.

³⁾ D. R. P. 130119.

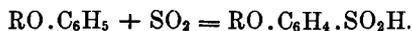
Zu diesen für die Bereitung von Sulfinsäuren besonders brauchbaren Verfahren ist vor wenigen Jahren noch die Methode ihrer Gewinnung nach Grignard durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Alkylmagnesiumhalogenide¹⁾ gekommen. Diese Methode wurde von Rosenheim und Singer²⁾, sowie von Borsche und Lange³⁾ eingehender studiert.

Auch die Friedel und Craftsche Reaktion läßt sich, wie im Folgenden gezeigt werden soll, mit Vorteil zur Bereitung aromatischer Sulfinsäuren benutzen.

Schon Friedel und Crafts⁴⁾ selbst geben an, daß sich Schwefligsäureanhydrid, ähnlich dem Kohlensäureanhydrid, mit Benzol in der Wärme in Gegenwart von Aluminiumchlorid vereinigen läßt. Durch Einwirkung von Mineralsäuren auf das Reaktionsprodukt konnten sie Benzolsulfinsäure isolieren. Die so erhältlichen Mengen Sulfinsäure sind aber sehr gering, da das gebildete Aluminiumchloridsalz der Sulfinsäure ($C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot AlCl_3$) durch Mineralsäuren in der Kälte schwer zerlegt wird, da ferner ein Erwärmen mit Mineralsäuren die Sulfinsäure wieder zerstört, und da schließlich bei höheren Temperaturen, die auch Friedel und Crafts anwandten, Diphenylsulfoxyd gebildet wird, wie Colby und Mc. Loughlin⁵⁾ zeigten.

Sulfinsäuren können aber nach Friedel und Craftscher Reaktion mit Hilfe von Schwefeldioxyd und Aluminiumchlorid aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Halogenverbindungen leicht mit durchschnittlich 80 % Ausbeute erhalten werden, wenn man die Reaktion bei niedrigen Temperaturen vornimmt, wenn man ferner die Reaktion — ähnlich wie bei Gattermanns Aldehydsynthese mit Kohlenoxyd und Aluminiumchlorid⁶⁾ — durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in Gang bringt, und wenn man die gebildeten Aluminiumchloridsalze der Sulfinsäuren nicht durch Säuren, sondern zunächst durch Alkalien zerlegt, und die so gewonnenen Alkalisalze dann erst mit Säuren umsetzt.

Phenoläther reagieren mit Schwefeldioxyd und Aluminiumchlorid schon ohne Salzsäuregas und in der Kälte außerordentlich leicht unter Bildung von Sulfinsäuren:



¹⁾ Ann. chim. phys. [7] **24**, 457 [1901].

²⁾ Diese Berichte **37**, 2152 [1904]. ³⁾ Diese Berichte **38**, 2766 [1905].

⁴⁾ Jahresber. über die Fortschr. der Chemie, Gießen 1878, 739; Ann. chim. phys. [6] **14**, 443 [1888].

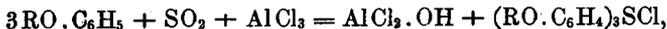
⁵⁾ Diese Berichte **20**, 195 [1887].

⁶⁾ Diese Berichte **30**, 1622 [1897]; **31**, 1149 [1898].

Die Reaktion geht aber gern weiter, im Sinne der von Colby und Mc. Loughlin gemachten Beobachtung, bis zu den Sulfoxyden:

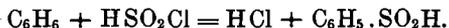


und darüber hinaus bis zu den Sulfoniumverbindungen:



deren Bildungsweise aus Phenoläthern und Thionylchlorid, aus Sulfinsäuren und Phenoläthern und aus Sulfoxyden und Phenoläthern Smiles und Le Rossignol¹⁾ gleichzeitig mit unserer gelegentlichen Beobachtung einem näheren Studium unterworfen. Wir haben uns deshalb, im Einverständnis mit Hrn. Smiles, mit der Untersuchung der Sulfoniumverbindung nicht näher beschäftigt, sondern haben die erhaltenen Produkte nur als Sulfoniumverbindungen nachgewiesen und mit den von Smiles und Le Rossignol erhaltenen Körpern identifiziert.

Wenn man daran denkt, daß Salzsäure die Entstehung der Sulfinsäuren insbesondere aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Schwefeldioxyd in Gegenwart von Aluminiumchlorid wesentlich zu beschleunigen vermag, so könnte man zu der Auffassung kommen, daß die Bildung der Sulfinsäuren — ähnlich wie bei der Aldehydsynthese durch Kohlenoxyd und Salzsäure mittels des Ameisensäurechlorids — hier mit Hilfe des Säurechlorids der schwefligen Säure unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid vor sich geht.



Wahrscheinlicher ist aber, daß eine Verbindung von Schwefeldioxyd und Aluminiumchlorid von der Zusammensetzung $\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{AlCl}_2$ die Rolle eines Zwischenprodukts spielt.



Dieses Vereinigungsprodukt von Schwefeldioxyd und Aluminiumchlorid wurde schon vor langer Zeit von Adrianowsky²⁾ bei 50–60° als eine bei höheren Temperaturen wieder in die Komponenten dissoziierende, dickölige, rote, bei –10° erstarrende Flüssigkeit beschrieben. Nach Adrianowsky reagiert die Verbindung allein schon mit Benzol im Sinne der obigen Gleichung, besser aber in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Nach unseren Beobachtungen müßte man auch Salzsäure als einen solchen Reaktionsbeschleuniger auffassen. Nimmt man diese Reaktionsfolge an, so ist es auch erklärlich, weshalb ein ganzes Molekül Aluminiumchlorid bei dieser Darstellungsweise der Sulfinsäuren gebraucht wird.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 89, 696 [1906].

²⁾ Bull. soc. chim. [2] 31, 199 und 495; diese Berichte 12, 688 und 853 [1879]. Vergl. auch Baud, Ann. chim. phys. [8] 1, 32 [1904].

Benzol-sulfinsäure. In 400 g Benzol, die mit 200 g Aluminiumchlorid versetzt waren, wurden etwa 5 g trocknes Salzsäuregas und darauf etwa 126 g trocknes Schwefeldioxyd eingeleitet. Nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und mit 260 g Natron in 1 l Wasser versetzt. Um die Bildung des sulfinsäuren Natriums zu vervollständigen, haben wir das Gemisch auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt, bis alle gelben Teilchen des Sulfinsäure-aluminiumchlorid-salzes verschwunden waren. Der Überschuß des Benzols, 250 g, wurde mit Wasserdampf abgetrieben. Die Flüssigkeit, die Tonerde und geringe Mengen Natriumaluminat enthält, wird mit Kohlensäure zur völligen Fällung der Tonerde gesättigt und dann filtriert. Die abfiltrierte Lösung wird so weit eingedampft, daß in der Kälte mit konzentrierter Salzsäure die Benzolsulfinsäure herausfällt. Ausbeute 170 g reine, bei 83° schmelzende Benzolsulfinsäure, entsprechend 80% der Theorie, auf das Aluminiumchlorid berechnet.

***p*-Toluol-sulfinsäure.** In ein Gemenge von 10 g Toluol, 40 g Schwefelkohlenstoff und 15 g Aluminiumchlorid wurde bei -10° fünf Minuten trocknes Salzsäuregas und zwei Stunden trocknes Schwefeldioxyd eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wurde nach etwa 12-stündigem Stehen auf Eis gegossen, mit Soda bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt, erwärmt und zugleich der Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf abgetrieben. Das Toluol wird dabei vollständig aufgebraucht. Zerlegt man die Aluminiumchloridverbindung der Sulfinsäure anstatt mit Soda mit Natronlauge, so erhält man die Sulfinsäure in einer öligen, anscheinend unreinen Form; nur einmal wurde ein festes Produkt erhalten, und in diesem Falle war die Lösung zufälligerweise gerade neutral. Die von Tonerde getrennte alkalische Lösung wird auf etwa 150 ccm eingedampft und mit Salzsäure zerlegt. Die ausgefällte *p*-Toluolsulfinsäure schmilzt bei 84°. Ausbeute 16 g, entsprechend 94% der Theorie.

Anstatt mit 40 g Schwefelkohlenstoff zu verdünnen, kann man hier, wie beim Benzol, mit etwa 30 g überschüssigem Toluol verdünnen, die später durch Abtreiben mit Wasserdampf wiedergewonnen werden.

Die Methode des Arbeitens in Schwefelkohlenstofflösung wird zweckmäßig bei der Darstellung von Sulfinsäuren aus schwerer flüchtigen Kohlenwasserstoffen und Derivaten der Kohlenwasserstoffe angewendet.

***p*-Xylol-sulfinsäure.** 10 g *p*-Xylol, 40 g Schwefelkohlenstoff, 12.6 g Aluminiumchlorid gaben bei 0° mit Salzsäure und Schwefeldioxyd nach zwei-stündigem Stehen 12.5 g *p*-Xylolsulfinsäure vom Schmp. 84—85°.

***m*-Xylol-sulfinsäure.** Aus 10 g *m*-Xylol wurde analog der vorigen Säure eine ölige *m*-Xylolsulfinsäure gewonnen, von der eine Probe beim Verdunsten einer ätherischen Lösung durch Kratzen erstarrte. Beim Impfen mit dieser Probe erstarrte auch die übrige ölige Säure. Nach dem Abpressen wurden 13 g von unscharfem, etwa bei 62° liegendem Schmelzpunkt erhalten. Durch Umkrystallisieren aus wenig warmem Wasser wurde reine, bei 77—78° schmelzende Säure erhalten.

o-Xylol-sulfinsäure. Aus 10 g *o*-Xylol wurden analog der vorigen Säure 15 g einer unscharf bei 71° schmelzenden Säure erhalten; daneben entstand eine ölige Säure. Durch öfteres Umkrystallisieren aus Wasser, sowie durch Reinigen über das Zinksalz konnte der Schmelzpunkt nur bis auf 75° erhöht werden. Die reine Säure soll nach den Angaben von O. Jacobsen¹⁾ bei 83° schmelzen.

Der Umstand, daß die aus *o*- und *m*-Xylol dargestellten Säuren zunächst ölig ausfallen und nach dem Erstarren unscharf schmelzen, ist wohl auf die gleichzeitige Bildung isomerer Verbindungen durch Eintritt der Sulfigruppe in *o*- oder *p*-Stellung zum Methyl zurückzuführen. Nur im Falle des *p*-Xylols, bei dem die Bildung nur einer Säure möglich ist, entsteht direkt ein festes, sogleich scharf schmelzendes Produkt.

Mesitylen-sulfinsäure. Aus 10 g Mesitylen in 40 g Schwefelkohlenstoff wurden mit 11.2 g Aluminiumchlorid durch Einleiten von Salzsäure und Schwefeldioxyd 10 g reiner, bei 100° schmelzender Sulfinsäure erhalten. Schmelzpunkt nach Holtmeyer 98—99°²⁾.

0.2374 g Sbst.: 0.5127 g CO₂, 0.1442 g H₂O, 0.2984 $\times \frac{200}{193}$ g BaSO₄³⁾.

C₉H₁₂O₂S. Ber. C 58.64, H 6.58, S 17.40.

Gef. » 58.90, » 6.75, » 17.88.

Pseudocumol-sulfinsäure. Aus 10 g Pseudocumol, 40 g Schwefelkohlenstoff und 11.5 g Aluminiumchlorid wurden 11 g Sulfinsäure vom Schmp. 107° gewonnen.

p-Cymol-sulfinsäure. Aus 10 g *p*-Cymol, 40 g Schwefelkohlenstoff und 10 g Aluminiumchlorid wurde in Übereinstimmung mit Angaben von Berger⁴⁾ nur ein zähes Öl, vermutlich ein Gemenge der beiden möglichen isomeren Sulfinsäuren, erhalten. Ausbeute 12 g.

α -Naphthalin-sulfinsäure. In ein Gemenge von 10 g Naphthalin, 40 g Schwefelkohlenstoff und 10.4 g Aluminiumchlorid wird bei 0° eine halbe Stunde trocknes Salzsäuregas und 4 Stunden Schwefeldioxyd eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wurde mit Natron zerlegt. Nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs wurden 1.5 g Naphthalin zurückgewonnen. Aus der Lösung wurde nach dem Versetzen des Natriumsalzes mit Salzsäure die Sulfinsäure ausgeäthert. Die ätherische Lösung gab 9.5 g Sulfinsäure vom Schmp. 82°, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 85° stieg. Die Säure zeigte die von Otto, Rossing und Tröger⁵⁾ angegebene blaue Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure.

¹⁾ Diese Berichte 10, 1011 [1877]. ²⁾ Ztschr. für Chemie 1867, 686.

³⁾ Die Analyse wurde nach Dennstedts Methode ausgeführt. Das vorgelegte Bleisuperoxyd wurde mit 100 ccm einer 5-prozentigen Sodalösung ausgekocht, die auf Zimmertemperatur gekühlte Lösung auf 200 ccm verdünnt und nach dem Filtrieren in 193 ccm die Schwefelsäure bestimmt.

⁴⁾ Diese Berichte 10, 977 [1877].

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. 155, 95 [1893].

p-Chlorbenzol-sulfinsäure. Aus 10 g Chlorbenzol, 40 g Schwefelkohlenstoff und 12 g Aluminiumchlorid wurden nach Wiedergewinnung von 2 g reinem Chlorbenzol 6 g *p*-Chlorbenzolsulfinsäure vom Schmp. 98—99° erhalten. Von Oberländer¹⁾ wird der Schmp. 5° niedriger angegeben.

p-Brombenzol-sulfinsäure. Aus denselben Mengen wie beim Chlorbenzol entstanden beim Brombenzol 8 g Sulfinsäure vom Schmp. 114°. Oberländer gibt den Schmelzpunkt zu 114—115° an.

p-Anisol-sulfinsäure, Di-*p*-anisylsulfoxyd und Tri-*p*-anisylsulfoniumplatinchlorid.

Versuche, aus Phenoläthern auf dem hier beschriebenen Wege Sulfinsäuren zu erhalten, zeigten, daß Phenoläther — wie allgemein bei Friedel-Craftsschen Reaktionen — auch hier leichter reagieren, als die Kohlenwasserstoffe, so daß das Einleiten von Salzsäuregas unterlassen werden kann. Aber selbst ohne Zusatz von Salzsäure entstehen stets neben den Sulfinsäuren Sulfoxyde und Sulfoniumverbindungen.

Zur Darstellung der Anisol-sulfinsäure wurde in ein Gemisch von 13.5 g Aluminiumchlorid mit einer Lösung von 10 g Anisol in 40 g Schwefelkohlenstoff unter Kühlung mit Kältemischung 1 Stunde lang trocknes Schwefeldioxyd eingeleitet. Die Temperatur stieg während der Versuchsdauer nicht über —12°. Das Produkt wurde gleich auf Eis gegossen und mit Soda bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt. Durch Wasserdampf wurden etwa 3 g Anisol übergetrieben.

Nach dem Abkühlen des Destillationsrückstandes wurde von der Tonerde abfiltriert. Der Tonerde konnten durch Auskochen mit Alkohol 2.8 g Di-*p*-anisylsulfoxyd entzogen werden, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in Übereinstimmung mit der Angabe von Michaelis²⁾ bei 96° schmolz.

0.3122 g Sbst.: 0.7361 g CO₂, 0.1576 g H₂O, 0.2669 $\times \frac{200}{193}$ g BaSO₄.

C₁₄H₁₄O₃S. Ber. C 64.07, H 5.39, S 12.27.

Gef. » 64.30, » 5.61, » 12.16.

Aus dem alkalischen Filtrat von der Tonerde werden nach dem Eindampfen im Vakuum und nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure durch Ausäthern 2.5 g Sulfinsäure gewonnen, deren Schmelzpunkt bei 73° lag. Nach der Angabe von Kreuder³⁾ schmilzt reine *p*-Anisol-sulfinsäure bei 97—98°.

1) Diss. Heidelberg 1897

2) Diese Berichte 27, 2542 [1894].

3) Diss. Heidelberg 1898.

Versuche, die Sulfinsäure allein zu erhalten und die Bildung des Sulfoxyds ganz zu verhindern, hatten keinen Erfolg, weder durch Abändern der Reihenfolge der Reagenzien, noch durch den Gebrauch von milder wirkendem, basischem, nach der Angabe von Scholl¹⁾ bereitetem Aluminiumchlorid konnte das gewünschte Ziel erreicht werden. Beim Ersatz des Aluminiumchlorids durch Eisenchlorid wurde ein Teil des Anisols leichter noch als durch Aluminiumchlorid zu Phenol verseift.

Aus der oben erwähnten, wäßrigen, mit Salzsäure übersättigten Lösung, die zur Gewinnung der Sulfinsäure ausgeäthert worden war, konnte mit Hilfe von Platinchlorwasserstoffsäure das Platinchlorwasserstoffsalz der *p*-Trianisylsulfoniumbase abgeschieden werden, von der weiter unten noch die Rede sein wird.

p-Dianisyl-sulfoxyd entstand nach einer größeren Zahl von Versuchen bis jetzt in bester Ausbeute, wenn in 20 g Anisol, die mit 8.3 g Aluminiumchlorid versetzt waren, ungefähr 5 g Schwefeldioxyd eingeleitet wurden und das Reaktionsgemisch 5–8 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurde, ehe es wie oben zur Verarbeitung gelangte. Dabei wurden etwa 9 g Anisol zurückgewonnen, und die Ausbeute an *p*-Dianisylsulfoxyd betrug etwa 8 g. Die Menge des Schwefeldioxyds, die bis auf ungefähr 10 g gesteigert wurde, hat anscheinend keinen großen Einfluß auf die Ausbeute. Mit der Zeitdauer des Stehenlassens steigt die Ausbeute an Sulfoxyd.

Als Nebenprodukt wird die Sulfoniumverbindung hier in Mengen von ungefähr 0.5 g gewonnen, wenn nicht erwärmt wird, dagegen in einer Menge von 1.25 g, wenn zum Schluß des Stehenlassens das Reaktionsgemisch noch 5 Stunden auf 80° erwärmt wird.

Das Trianisylsulfonium-platinchlorid schmilzt wechselnd zwischen 200° und 209° und kann nach Smiles und Le Rossignol aus Epichlorhydrin umkrystallisiert werden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt konstant bei 212°. Die mit Alkohol gewaschene, bei 110° getrocknete Platinchloridverbindung wurde nach Dennstedts Methode analysiert.

0.1588 g Sbst.: 0.2620 g CO₂, 0.0586 g H₂O, $0.1137 \times \frac{200}{190}$ g AgCl,
 $0.0580 \times \frac{200}{190}$ g BaSO₄, und im Schiffehen als Rückstand gewogen 0.0280 g Pt.

C₄₂H₄₂O₆Cl₆S₂Pt. Ber. C 45.24, H 3.81, Cl 19.09, S 5.75, Pt 17.48.
 Gef. » 45.00, » 4.10, » 18.67, » 5.28, » 17.63.

Das von uns zum Vergleich nach den Angaben von Smiles und Le Rossignol aus Dianisylsulfoxyd mit Anisol und konzentrierter

¹⁾ Diese Berichte 32, 3498 [1899].

Schwefelsäure bereitete Trianisylsulfoniumplatinchlorid entstand in guter Ausbeute und schmolz roh bei 188°. Der Schmelzpunkt konnte durch Umkrystallisieren aus Epichlorhydrin auf 213° erhöht werden. Smiles und Le Rossignol geben den Schmelzpunkt zu 221° an¹⁾. Mischt man gleiche Mengen der nach beiden Methoden erhaltenen reinen Substanzen, so bleibt der Schmelzpunkt unverändert bei 212—213°. Die Produkte sind also mit einander identisch.

Di-*p*-phenetyl-sulfoxyd und Tri-*p*-phenetyl-sulfoniumplatinchlorid. Wie mit Anisol wurden auch Versuche zur Gewinnung des Sulfoxyds mit Phenetol angestellt und ergaben ähnliche Resultate. Die Sulfoniumverbindung entstand auch hier stets als Nebenprodukt. Zum Unterschied von den Versuchen mit Anisol fand hier aber stets eine teilweise Verseifung des Phenetols statt. Infolgedessen ließen sich Sulfoxyd- und Sulfoniumverbindungen nicht, wie beim Anisol, ohne weiteres im reinen Zustande isolieren.

Aus 20 g Phenetol, 7.5 g Aluminiumchlorid und 5.9 g Schwefeldioxyd wurden nach 2½-tägigem Stehen und 7-stündigem Erhitzen auf 80° 5 g klebriges, rot gefärbtes Sulfoxyd und 2.7 g Triphenethylsulfoniumplatinchlorid vom Schmp. 177° erhalten.

Das Di-*p*-phenetyl-sulfoxyd krystallisiert aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle farblos und schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren in Übereinstimmung mit den Angaben von Michaelis²⁾ bei 116°.

0.2650 g Sbst.: 0.6436 g CO₂, 0.1555 g H₂O, 0.2072 × $\frac{200}{192}$ g BaSO₄. —
0.3022 g Sbst.: 0.7363 g CO₂, 0.1609 g H₂O, 0.2415 × $\frac{200}{193}$ g BaSO₄.

C₁₆H₁₈O₂S. Ber. C 66.15, H 6.26, S 11.05.

Gef. » 66.24, 66.45, » 6.52, 5.92, » 11.18, 11.37.

Das Triphenethylsulfonium-platinchlorid wurde nach der Methode von Smiles und Le Rossignol durch wiederholte Fällung seiner Lösung in Epichlorhydrin mit Alkohol gereinigt und zeigt schließlich nach dem Trocknen bei 110° den Schmp. 202°. Analysiert wurde der Körper nach Dennstedts Methode.

0.1768 g Sbst.: 0.3144 g CO₂, 0.0788 g H₂O, 0.1239 × $\frac{200}{194}$ g AgCl,
0.0700 × $\frac{200}{194}$ g BaSO₄, 0.0290 g Pt.

C₄₈H₅₄O₆Cl₆S₂Pt. Ber. C 48.07, H 4.55, Cl 17.75, S 5.35, Pt 16.26.

Gef. » 48.50, » 4.95, » 17.86, » 5.65, » 16.40.

Der Körper ist identisch mit dem nach dem Verfahren von Smiles und Le Rossignol bereiteten Triphenethylsulfoniumplatinchlorid vom Schmp. 206°, nach unseren Beobachtungen 203—204°.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **93**, 755 [1908].

²⁾ Diese Berichte **27**, 2544 [1894].