

24 Kohlenstoffatome; denn es ist uns geglückt, es in das Tetrahydro-anhydro-digitoxigenin und in das charakteristische Tetrahydro-anhydro-digitoxigenin überzuführen.

Digitoxigenon ist das Oxydationsprodukt des Digitoxigenins mit Chromsäureanhydrid; es sollte die Formel $C_{24}H_{34}O_4$ besitzen. Kiliani erteilt ihm indessen die Formel $C_{19}H_{26}O_4$. Diese Formel ist indessen sicher unrichtig; Beim Umkrystallisieren des von Hrn. Geheimrat Kiliani zur Verfügung gestellten Materials stieg der Schmelzpunkt um 14° und die Analyse ergab 2.3% C und 0.7% H mehr, als Kiliani gefunden hatte. Genau stimmen auch diese Zahlen noch nicht, aber die Menge des Materials genügte nicht für eine völlige Reinigung.

452. E. Wedekind:

Ein Isomeriefall bei Verbindungen mit zwei gleichen asymmetrischen Schwefelatomen.

(1. Mitteilung über das asymmetrische Schwefelatom.)

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 28. September 1925.)

Die Stereochemie des Schwefels hat seit den grundlegenden Beobachtungen von Wm. J. Pope, Peachey, Smiles und Neville¹⁾ über die Spiegelbild-Natur des Methyl-äthyl-thetinchlorides und des Methyl-äthylphenacyl-sulfoniumpikrates keinen wesentlichen Ausbau erfahren, obwohl auf diesem Gebiete noch manche interessanten Fragen zu beantworten sind, die sich besonders aus den wesentlich ausgedehnteren Studien am asymmetrischen Stickstoff ohne weiteres aufdrängen. Abgesehen von der merkwürdigen Inaktivität des Mercurijodid-Komplexsalzes der aktiven Sulfoniumbasen und der noch ausstehenden Klärung der Konstitution²⁾ des aktiven Kations in ionisierenden Medien, besonders in Wasser, bleibt u. a. die Existenz von stereoisomeren Verbindungen, die gleichzeitig asymmetrischen Schwefel und Kohlenstoff bzw. Stickstoff enthalten, und der Nachweis von Stereoisomerie bei ditertiären Sulfoniumsalzen zu untersuchen. Während das zuerst genannte Problem wegen der großen Schwierigkeiten zur Reindarstellung der erforderlichen Kombinationen — nach dem entsprechenden Vorbild von E. und O. Wedekind und F. Ney³⁾ in der Reihe des asymmetrischen Stickstoffes — noch nicht mit Sicherheit gelöst werden konnte, ist es mir nunmehr gelungen, das Auftreten von Stereoisomerie bei Verbindungen mit zwei gleichen asymmetrischen Schwefelatomen in einem — offenbar besonders glücklich gelagerten — Falle nachzuweisen.

In der Literatur⁴⁾ findet sich bereits ein — allerdings negativ verlaufener — Versuch beschrieben, um die tetraedrische Konfiguration des asymmetrischen Schwefels durch Isolierung der theoretisch zu erwartenden stereoisomeren Salze zu erweisen, die durch Addition von Methyl- bzw.

¹⁾ vergl. Soc. 77, 1072, 1174 [1900], 81, 1557 [1902].

²⁾ vergl. J. Meisenheimer, B. 57, 1748 [1924], und die Diskussion im Anschluß an meinen Vortrag über obiges Thema auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Nürnberg, Z. Ang. 38, 810 [1925].

³⁾ vergl. B. 40, 456ff [1907], 42, 2138ff. [1909], 45, 1298 [1912]; vergl. auch E. Wedekind und K. Bandau, A. 401, 326ff. [1913], 404, 322ff. [1914].

⁴⁾ vergl. Ossian Aschan, B. 32, 993, 994 [1899].

Äthylenjodid an Methyl-äthyl-sulfid entstehen müßten. Aschan beobachtete allerdings den Eintritt der Reaktion, vermochte aber wegen der unerquicklichen Eigenschaften der Produkte bzw. wegen unerwünschter Nebenreaktionen nicht zum Ziel zu kommen. Ich habe den umgekehrten Weg gewählt, indem ich Äthylen-bis-[äthyl-sulfid] ([Dithio-äthylen-glykol]-*S, S'*-diäthyläther), $C_2H_5.S.CH_2.CH_2.S.C_2H_5$, mit 2 Mol. Jodmethyl bei Zimmertemperatur vereinigte. Die Reaktion verläuft zwar langsam, aber praktisch vollständig und führt zu einem festen krystallisierbaren Rohprodukt, dem Äthylen-bis-[äthyl-methyl-sulfoniumjodid], $J.(CH_3)(C_2H_5)S.CH_2.CH_2.S(C_2H_5)(CH_3).J$, das durch fraktionierte Krystallisation aus verd. Alkohol leicht in ein schwerlösliches Salz vom Zers.-Pkt. 154° und ein leichter lösliches Salz vom Zers.-Pkt. $123-124^{\circ}$ zerlegt werden kann, die beide dieselbe Zusammensetzung haben, gut krystallisieren, ohne indessen meßbare Krystalle zu liefern. Im übrigen sind die Unterschiede recht deutlich, einerseits schwach doppelbrechende Nadelchen, andererseits stärker doppelbrechende Prismen. Wichtig sind die Löslichkeitsunterschiede; in Wasser sind zwar beide Salze zu leicht löslich bzw. in reinem Alkohol zu schwer löslich, um Differenzen erkennen zu lassen, dagegen zeigen sich diese bei Verwendung von 85-proz. und besonders von 75-proz. Alkohol: ersterer löst bei 18° vom dem Jodid vom Zers.-Pkt. $123-124^{\circ}$ die $1\frac{1}{2}$ -fache Menge des Jodids vom Zers.-Pkt. 154° , während die Löslichkeit des zuerst genannten Salzes in 75-proz. Alkohol ungefähr 3-mal so groß ist wie diejenige des Jodides vom Zers.-Pkt. 154° .

Von besonderem Interesse war die Prüfung der Frage, ob sich auch in anderen Salzen der beiden Sulfoniumbasen Unterschiede zeigen oder nicht, namentlich im Hinblick auf den analogen Isomeriefall in der Reihe des asymmetrischen Stickstoffs; das Trimethylen-bis-[phenyl-äthyl-methylammoniumjodid] tritt nämlich in zwei stereoisomeren Formen auf, deren unterschiedliche Eigenschaften in den meisten anderen Salzen, wie Pikraten, Chloroauraten usw. mit entsprechenden Abweichungen erhalten bleiben⁵⁾.

Im vorliegenden Falle unterscheiden sich die meisten Abkömmlinge der beiden stereoisomeren Jodide (Mercurichlorid- und Cadmiumjodid-Komplexsalze, Chloroplatinate, Chloroaurate, Pikrate, Perchlorate usw.) nicht merklich voneinander, wenigstens nicht im Aussehen und in den Zersetzungspunkten⁶⁾. Auf wirkliche Identität kann damit nicht ohne weiteres geschlossen werden, da die Krystalle durchweg nicht genügend ausgebildet waren und Gleichheit der Zersetzungspunkte auch bei isomeren Salzen vorkommt, deren Verschiedenheit im übrigen feststeht⁷⁾. Bei den beiden *d*-Bromcampher- π -sulfonaten, die auch eine kleine Differenz in den Zersetzungspunkten aufweisen, zeigt sich zudem ein eigenartiger Unterschied: das Salz aus dem hochschmelzenden Jodid bildet lange Nadeln, die sich in Berührung mit der Krystallisations-Mutterlauge in dicke, derbe Prismen umwandeln (näheres im Versuchs- teil), eine Erscheinung, die an dem Bromcamphersulfonat aus dem niedrig schmelzenden Jodid nicht beobachtet werden konnte. Eine einwandfreie feststehende Umlagerung aus der einen in die andere Reihe konnte — nament-

⁵⁾ vergl. E. und O. Wedekind, B. **43**, 2707 [1910].

⁶⁾ Die Perchlorate haben etwas verschiedene Löslichkeitsverhältnisse.

⁷⁾ Die beiden stereoisomeren *N*-Äthyl-benzyl-[1-äthyl-tetrahydro-isochinoliniumjodide] schmelzen z. B. bei 195° ; vergl. Wedekind und Bandau, A. **401**, 330 [1913], **404**, 331 [1914].

lich bei den ursprünglichen Jodiden — ebensowenig erreicht werden, wie seinerzeit bei den stereoisomeren Trimethylen-bis-[methyl-äthylphenyl-ammoniumbasen] (s. o.).

Was die Zusammensetzung der oben erwähnten Komplexsalze betrifft, so haben die Verbindungen des Sulfoniumdichlorides mit Mercurichlorid die Zusammensetzung $C_8H_{20}S_2Hg_2Cl_6$, diejenigen des Dijodides mit Cadmiumjodid die Zusammensetzung $C_8H_{20}S_2CdJ_4$, während die Chloroaurate bzw. Chloroplatinate den empirischen Formeln $C_8H_{20}S_2Au_2Cl_6$ bzw. $C_8H_{20}S_2PtCl_6$ entsprechen. In dem Mercuri-Komplexsalz kommen also auf 1 Mol. Dichlorid 2 Mole Mercurichlorid; ob man demselben nach dem Vorgang der englischen Forscher⁸⁾ beim Methyl-äthylphenacyl-sulfonium-mercurichlorid eine analoge Konstitutionsformel, $Cl.(Cl)(CH_3)(C_2H_5)(HgCl)S.CH_2.CH_2.S(HgCl)(C_2H_5)(CH_3)(Cl).Cl$, mit zwei 6-wertigen Schwefelatomen annehmen darf, können erst spätere Untersuchungen lehren. Die Cadmiumjodid-Komplexsalze enthalten dagegen auf 1 Mol. Dijodid 1 Mol. Cadmiumjodid, sind also offenbar Salze der Cadmiumjodid-jodwasserstoffsäure mit der zweiwertigen Bis-sulfoniumbase, ähnlich den Chloroplatinaten. Die Chloroaurate sind die normalen Salze der einbasischen Goldchlorid-chlorwasserstoffsäure.

Im Äthylen-bis-[äthyl-methyl-sulfoniumhydroxyd] liegt eine Verbindung mit zwei gleichen asymmetrischen Schwefelatomen vor, die entsprechend der Theorie, wie bereits dargetan, in zwei inaktiven stereoisomeren Formen auftritt; von diesen muß die eine dem Traubensäure-Typus entsprechen, also aktivierbar sein, während die andere dem unspaltbaren Mesoweinsäure-Typus analog sein sollte. Da man vorher nicht wissen kann, welches der beiden vorliegenden Salze die Meso- bzw. Para-Form repräsentiert, ist man genötigt, mit beiden Basen Spaltungsversuche anzustellen. Diese verliefen in beiden Reihen, sowohl mit den *d*-Camphersulfonaten als auch mit den *d*-Bromcampher- π -sulfonaten insofern negativ, als es nicht gelang, Abweichungen von den Molekulardrehungen ($[M_D] = +51^\circ$ bzw. $+273^\circ$) der beiden aktiven Säuren bei der fraktionierten Krystallisation der entsprechenden Salze zu erreichen, die außerhalb der Beobachtungsfehler liegen. Die hier vorliegenden Schwierigkeiten⁹⁾ sind lediglich experimenteller Natur und werden wohl erst mit neuartigen Hilfsmitteln überwunden werden können. Da sich einstweilen nichts darüber aussagen läßt, welche von beiden Salzreihen den spaltbaren Typus darstellt, habe ich von der Bezeichnung „meso“ bzw. „para“ Abstand genommen, und im Versuchsteil das hochschmelzende Jodid als α -Salz, das niedrighschmelzende Jodid als β -Salz gekennzeichnet. Es sei noch darauf hingewiesen, daß das hier behandelte Problem aus der Stereochemie des Schwefels gegenüber dem entsprechenden in der Reihe der asymmetrischen Ammoniumsalze nicht im Rückstand ist; denn in dem einzigen Falle, in dem zwei inaktive stereoisomere Salze von dem allgemeinen Typus $Hlg.(R_1)(R_2)(R_3)N.[CH_2]_x.N(R_3)(R_2)(R_1).Hlg$ isoliert werden konnten, ließ sich weder das eine noch das andere aktivieren. Selbst bei manchen analogen Verbindungen des asymmetrischen Kohlenstoffes

⁸⁾ s. o. und Fußnote 1.

⁹⁾ Schon bei den Versuchen zur Aktivierung der einfachen asymmetrischen Sulfoniumbasen waren die experimentellen Schwierigkeiten so groß, daß Pope und Peachy zunächst nur negative Ergebnisse bekannt geben konnten; vergl. P. Ch. S. 16, 12 [1900].

(z. B. in der Reihe der dialkylierten Bernsteinsäuren, Glutarsäuren usw.) hat es lange gedauert, bis wenigstens in einigen Fällen die Spaltung einer der beiden inaktiven Formen gelang. Weitere Beispiele der bisher beschriebenen Schwefel-Stereoisomerien konnten bisher nicht verwirklicht werden: das homologe Trimethylen-bis-[äthyl-methyl-sulfoniumjodid], $J.(CH_3)(C_2H_5)S.[CH_2]_3.S(C_2H_5)(CH_3).J.$, läßt sich zwar darstellen, aber wegen seiner größeren Löslichkeit in den in Betracht kommenden Lösungsmitteln, sowie wegen geringer Beständigkeit und schlechterer Krystallisationsfähigkeit nicht in zwei Bestandteile von verschiedener Löslichkeit und unterschiedlichen Eigenschaften zerlegen. Die Untersuchungen werden auch von der Reihe des asymmetrischen Selen-, Phosphors und Zinns fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Äthylen-bis-[äthyl-sulfid].

Die etwas umständliche frühere Darstellungsmethode¹⁰⁾ wurde folgendermaßen vereinfacht: 24 g feingeschnittenes Natrium werden in 96-proz. Alkohol gelöst und nach dem Erkalten vorsichtig die berechnete Menge Äthylmercaptan (62 g) hinzugegeben. Zu dieser Lösung werden durch einen Rückflußkühler allmählich 94 g Äthylenbromid zugefügt. Unter starker Erwärmung scheidet sich Bromnatrium aus. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird in viel Wasser geschüttet und das sich ölig ausscheidende Disulfid mit Äther aufgenommen. Das nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Öl wird fraktioniert und daraus das Äthylen-bis-[äthyl-sulfid] als eine bei 207–210° siedende, klare, etwas übelriechende Flüssigkeit gewonnen (Ewerlöf fand 210–213°). Ausbeute 40 g.

Äthylen-bis-[äthyl-methyl-sulfoniumjodid].

Äquivalente Mengen Äthylen-bis-[äthyl-sulfid] (20 g) und Jodmethyl (38 g) werden in einem dickwandigen, weithalsigen, aber verschließbaren, kleinen Glasgefäß zusammengegeben, gut miteinander verrührt und unter Vermeidung von Licht und Wärme längere Zeit hingestellt. Schon nach kurzer Zeit trübt sich das anfangs klare, homogene Gemisch unter Ausscheidung von gelben Tröpfchen. Im Verlaufe von einigen Tagen wird die Masse immer fester, bis sie nach etwa 8 Tagen steinhart und dunkelgelb bis braun geworden ist. Mit einem Meißel muß man die harte Masse herausbrechen. Zur Reinigung wird sie in einer Reibschale zerkleinert und durch Waschen mit Aceton von gefärbten Anteilen befreit. Man erhält auf diese Weise etwa 40 g schwach gelb gefärbtes Roh-Äthylen-bis-[äthyl-methyl-sulfoniumjodid].

Trennung der beiden Isomeren.

Das Rohprodukt wird mit Alkohol erwärmt und soviel heißes Wasser hinzugefügt, bis eben alles gelöst ist. Nach dem Erkalten werden die ausgefallenen schneeweißen Krystalle abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Diese schwerlösliche erste Fraktion besteht der Hauptsache nach bereits aus dem einen isomeren Jodid. Die Mutterlauge stellt man für einige Zeit hin oder setzt sofort noch etwas Äther hinzu. Die hierbei, namentlich bei guter Kühlung, ausfallenden Krystalle stellen im wesentlichen das leichter

¹⁰⁾ vergl. Ewerlöf, B. 4, 716 [1871]; V. Meyer, B. 19, 3266 [1886]; Beckmann, J. pr. [2] 17, 468 [1878].

lösliche isomere Jodid dar. Beide Fraktionen werden für sich noch verschiedene Male aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert bzw. mit Hilfe von Äther-Aceton umgefällt, bis die Schmelzpunkte¹¹⁾ konstant geworden sind. Die erste Fraktion (α -Jodid) hat den höheren Schmelzpunkt. Bei 145° tritt leichte Verfärbung ein; bei 154° zersetzt sich die Substanz unter Gasentwicklung. Die zweite Fraktion (β -Jodid) zersetzt sich bei 123–124°, ohne vorher gelb zu werden. Beide Salze ändern nach weiterem Umkrystallisieren ihren Schmelzpunkt nicht mehr. Ausbeute aus 10 g Roh-Jodid: durchschnittlich 2.5 g α -Jodid und 1.5 g β -Jodid.

α -Jodid vom Zers.-Pkt. 154°. 0.1077 g Subst.: 0.0902 g CO₂, 0.0595 g H₂O (nach Dennstedt). — 0.1400 g Subst.: 0.1046 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.5221 g Subst.: 0.5619 g AgJ (durch Fällen mit AgNO₃). — 0.1041 g Subst.: 0.1110 g BaSO₄ (nach Dennstedt).

C₈H₂₀J₂S₂. Ber. C 22.12, H 4.61, J 58.52, S 14.75.
Gef. „ 22.84, 20.40, „ 6.18, 4.80, „ 58.18, „ 14.65.

β -Jodid vom Zers.-Pkt. 123–124°. 0.6700 g Subst.: 0.7199 g AgJ. — 0.1118 g Subst.: 0.1248 g BaSO₄.

C₈H₂₀J₂S₂. Ber. J 58.52, S 14.75. Gef. J 58.08, S 15.33.

Die beiden erhaltenen Jodide stellen in reinem Zustande schneeweiße Krystalle dar, die außerordentlich leicht in Wasser löslich sind. Wesentlich weniger löslich sind sie in Methyl- und Äthylalkohol, noch etwas schwerer löslich in Eisessig, aber in letzterem nur in der Hitze und unter teilweiser Zersetzung. In allen anderen Lösungsmitteln sind sie unlöslich. Beim Trocknen auf dem Wasserbad zersetzen sie sich unter Braunfärbung, bei längerem Stehen an der Luft tritt schwache Gelbfärbung ein.

Unterschiede der beiden Isomeren: Wenn man die beiden reinen isomeren Salze unter denselben Bedingungen umkrystallisiert, so stellt das α -Jodid unter dem Mikroskop ganz feine, schwach doppelbrechende, büschelförmig angeordnete Nadelchen dar, während das β -Jodid in stärker doppelbrechenden, prismatischen Stäben krystallisiert, in die häufig kleine Kryställchen (Zwillingskrystalle?) eingelagert sind¹²⁾. Die Krystalle des β -Jodides färben sich indessen nach kurzem Stehen an der Luft und in Lösung mehr oder weniger stark gelb.

Ein noch deutlicherer Unterschied zeigt sich in der verschiedenen Löslichkeit in verd. Alkohol, die quantitativ bestimmt wurde. Zu diesem Zwecke werden in je einem kleinen Schüttelzylinder ausreichende Mengen der beiden Salze abgewogen und einmal mit je 30 ccm 85-proz. Alkohol und ein andermal mit je 30 ccm 75-proz. Alkohol auf der Schüttelmaschine 2–3 Stdn. bei 18° geschüttelt. Von den überstehenden gesättigten Lösungen werden aliquote Teile abpipettiert, mit Wasser verdünnt und mit $n/_{10}$ -AgNO₃ titriert.

Titrationen. 1. 85-proz. Alkohol. α -Salz. 5 ccm gesättigte Lösung: 1.21 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃, d. h. in 100 ccm 85-proz. Alkohol lösen sich 0.74 g. — β -Salz. 5 ccm gesättigte Lösung: 1.86 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃, d. h. in 100 ccm 85-proz. Alkohol lösen sich 1.14 g.

2. 75-proz. Alkohol. α -Salz. 5 ccm gesättigte Lösung: 2.68 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃, d. h. in 100 ccm 75-proz. Alkohol lösen sich 1.64 g. — β -Salz. 5 ccm gesättigte Lösung: 6.60 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃, d. h. in 100 ccm 75-proz. Alkohol lösen sich 4.40 g.

¹¹⁾ Schmelzpunkte = Zersetzungspunkte.

¹²⁾ Nach fachmännischem Urteil sind die Krystalle zu einer entscheidenden krystallographischen Untersuchung nicht geeignet.

Die Zersetzungspunkte der ungelöst gebliebenen Anteile entsprechen genau den früher ermittelten.

Abkömmlinge.

Mercurichlorid-Komplexsalze.

1. Aus dem α -Jodid: Das α -Äthylen-bis-[äthyl-methyl-sulfoniumjodid] wird in Wasser gelöst und mit überschüssigem, reinem, in Wasser aufgeschlämmtem Chlorsilber versetzt. Die Umsetzung tritt sofort ein und wird durch Schütteln gefördert. Nachdem vom Jodsilber abfiltriert ist, versetzt man das Filtrat mit einer konz. Lösung von Mercurichlorid. Das ausgefallene α -Mercuri-Komplexsalz bildet schöne, silberglänzende Blättchen, die aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 191° .

0.5935 g Sbst.: 0.3467 g HgS. — $C_8H_{20}S_2Hg_2Cl_4$. Ber. Hg 50.53. Gef. Hg 50.36.

2. Aus dem β -Jodid: Das Mercurichlorid-Komplexsalz wird in derselben Weise gewonnen; es zeigt keine sinnfälligen Unterschiede gegenüber dem α -Salz.

0.4706 g Sbst.: 0.2738 g HgS. — $C_8H_{20}S_2Hg_2Cl_4$. Ber. Hg 50.53. Gef. Hg 50.16.

Cadmiumjodid-Komplexsalze.

1. Aus dem α -Jodid: Das Cadmiumjodid-Komplexsalz wird aus dem α -Sulfoniumchlorid durch Fällung mit Kaliumcadmiumjodid-Lösung erhalten. Es stellt farblose, schwach doppelbrechende Stäbchen dar, die sich bei $147-148^{\circ}$ unter Braunfärbung zersetzen. Das Salz wird aus heißem Wasser umkrystallisiert.

0.2375 g Sbst.: 0.0621 g $CdSO_4$. — $C_8H_{20}S_2CdJ_4$. Ber. Cd 14.00. Gef. Cd 14.10.

2. Aus dem β -Jodid: Die Darstellung geschieht in derselben Weise. Das β -Cadmiumjodid-Komplexsalz ist äußerlich von dem α -Salz nicht zu unterscheiden.

0.2019 g Sbst.: 0.0535 g $CdSO_4$. — $C_8H_{20}S_2CdJ_4$. Ber. Cd 14.00. Gef. Cd 14.29.

Chloroplatinate.

1. Aus dem α -Jodid: Die wäßrige Lösung des Chlorides läßt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure einen gelben krystallinischen Niederschlag fallen, der sich aus Wasser umkrystallisieren läßt. Die rotgelb gefärbten, glänzenden Flitter zeigen unter dem Mikroskop oktaederähnliche Gebilde. Der Zersetzungspunkt liegt bei 236° unter vorherigem Erweichen.

0.1107 g Sbst.: 0.0366 g Pt. — $C_8H_{20}S_2PtCl_6$. Ber. Pt 33.20. Gef. Pt 33.06.

2. Aus dem β -Jodid: Darstellung analog dem vorhergehenden. Auch hier keine wesentlichen Unterschiede im Aussehen und Verhalten.

0.1212 g Sbst.: 0.0398 g Pt. — $C_8H_{20}S_2PtCl_6$. Ber. Pt 33.20. Gef. Pt 32.84.

Chloroaurate.

1. Aus dem α -Jodid: Die wäßrige Lösung des α -Sulfoniumchlorides wird mit einer 4-proz. Goldchlorid-Lösung versetzt, wobei das Chloroaurat in schönen, goldgelb gefärbten Krystallen ausfällt, die unter dem Mikroskop fächerartige, farnkraut-ähnliche Gebilde zeigen. Zers.-Pkt. 225° .

0.1433 g Sbst.: 0.0659 g Au. — $C_8H_{20}S_2Au_2Cl_6$. Ber. Au 45.96. Gef. Au 45.99.

2. Aus dem β -Jodid: Darstellung wie oben; das β -Salz hat anscheinend dieselben Eigenschaften wie das α -Salz.

0.1481 g Sbst.: 0.0680 g Au. — $C_8H_{20}S_2Au_2Cl_6$. Ber. Au 45.96. Gef. Au 45.92.

Pikrate.

1. Aus dem α -Jodid: Das Jodid wird in das Chlorid übergeführt und in wäßriger Lösung mit einer wäßrigen Pikrinsäure-Lösung versetzt, bis alles Pikrat ausgefallen ist. Es bildet schöne, gelbe Nadeln, die sich aus heißem Wasser umkrystallisieren lassen und sich bei 170° zersetzen.

0.1314 g Sbst.: 15.6 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{18}H_{24}O_{14}N_6S_2$. Ber. N 13.73. Gef. N 13.93.

2. Das Pikrat aus dem β -Jodid zeigte keine wesentlichen Unterschiede gegenüber dem α -Jodid-Pikrat.

Perchlorate.

1. Aus dem α -Jodid: Das Perchlorat wurde aus dem Sulfoniumchlorid durch Fällen mit einer 50-proz. Perchlorsäure-Lösung erhalten; es krystallisiert in farblosen Nadeln, läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisieren und zersetzt sich bei 227°.

0.1183 g Sbst.: 0.0879 g AgCl. — $C_8H_{20}S_2Cl_2O_8$. Ber. Cl 18.72. Gef. Cl 18.38.

2. Aus dem β -Jodid: Darstellung wie oben. Das β -Perchlorat ist in warmem Wasser etwas leichter löslich als das α -Perchlorat.

Spaltungsversuche mit den *d*-Campfersulfonaten und den *d*-Bromcampfer- π -sulfonaten.Äthylen-bis-[äthyl-methyl-sulfonium-*d*-campfersulfonate].

1. Aus dem α -Jodid: Äquivalente Mengen von campfersulfonsaurem Silber und α -Jodid werden mit Methylalkohol übergossen, gut durchgerührt, ganz schwach erwärmt und vom ausgeschiedenen Jodsilber abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum unter ganz schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad vom Lösungsmittel befreit und die zurückbleibende Gallerte durch Anreiben mit Essigester in den krystallinischen Zustand übergeführt. Aus Aceton wird das Campfersulfonat in kleinen Blättchen erhalten und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt bei 183°; es löst sich spielend in Wasser.

0.1223 g Sbst.: 0.2336 g CO₂, 0.0883 g H₂O (mit Bleichromat). — 0.1515 g Sbst.: 0.2182 g BaSO₄ (nach Carius).

$C_{28}H_{50}O_8S_4$. Ber. C 52.34, H 7.75, S 19.94. Gef. C 52.09, H 8.08, S 19.78.

Die fraktionierte Krystallisation aus Aceton führte zu folgenden Drehwerten:

Nr.	Sbst. in g	ccm H ₂ O; Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1	0.2536	10; 1 dcm	+ 0.41°	+ 16.17°	+ 101.4°
2	0.2633	10; 1 dcm	+ 0.44°	+ 16.71°	+ 107.3°
3	0.9672	10; 1 dcm	+ 1.58°	+ 16.34°	+ 105.0°

Der theoretische Wert für 2 *d*-Campfersulfonsäure-Ionen beträgt $[M]_D$ + 103.4°. Es ist also keine Spaltung in die optisch-aktiven Komponenten eingetreten.

2. Aus dem β -Jodid: Die Darstellung geschieht in derselben Weise wie oben. Das erhaltene β -Campfersulfonat krystallisiert in kleinen Stäbchen, deren Schmelzpunkt bei 189—190° liegt. Die vorhandenen Substanzmengen reichten nicht zu einer weitgehenden fraktionierten Krystallisation aus.

Äthylen-bis-[äthyl-methyl-sulfonium-*d*-bromcampfer- π -sulfonate].

1. Aus dem α -Jodid: Das Bromcampfersulfonat wird analog dem Campfersulfonat hergestellt. Schon beim Abdunsten der methylalkoholischen Lösung bleibt es am Rande des Gefäßes in strahligen Krystallen zurück und läßt sich leicht aus Aceton umkrystallisieren, wenn man in der Hitze einige Tropfen Alkohol zugibt. Es bilden sich lange Nadeln. Dabei wurde folgende merkwürdige Beobachtung gemacht: Läßt man die Nadeln in ihrer Mutterlauge über Nacht stehen, so haben sich daraus dicke, derbe Prismen gebildet, die bis 1 cm lang und $\frac{1}{2}$ cm dick werden können. Beide Krystallarten haben denselben Schmp. 157–159°. Ein interessantes Farbenspiel kann man unter dem Mikroskop beobachten, wenn man zu den derben Krystallen auf dem Uhrglas einige Tropfen der Aceton-Mutterlauge hinzufügt. In dem Maße, wie das Aceton verdunstet, werden die Ecken der doppelbrechenden Prismen rund, die Krystalle schmelzen glasig zusammen, und nach ganz kurzer Zeit schießen aus dieser amorphen Masse Spieße hervor, die sich zu strahligen Gebilden vereinigen. Diese Krystallform ist beständig. Die eben beschriebene Erscheinung tritt nur bei dem α -Bromcampfersulfonat auf; sie wurde bei dem β -Salz nicht beobachtet.

Durch Krystallisation aus Aceton und Fällung der Mutterlauge mit Äther wurden verschiedene Fraktionen erhalten, deren Drehwerte in nachfolgender Tabelle zusammengestellt sind:

Nr.	Sbst. in g	ccm H ₂ O; Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1	0.2768	10; 1 dcm	+1.95 ⁰	+70.45 ⁰	+504.4 ⁰
2	0.1333	10; 1 dcm	+0.97 ⁰	+72.77 ⁰	+521.2 ⁰
3	0.1656	10; 1 dcm	+1.17 ⁰	+70.65 ⁰	+506.0 ⁰
4	0.1307	10; 1 dcm	+0.93 ⁰	+71.15 ⁰	+509.4 ⁰
5	0.1161	10; 1 dcm	+0.81 ⁰	+69.77 ⁰	+499.5 ⁰
6	0.1091	10; 1 dcm	+0.82 ⁰	+75.16 ⁰	+538.2 ⁰
7	0.1390	10; 1 dcm	+0.99 ⁰	+71.22 ⁰	+510 ⁰
8	0.1122	10; 1 dcm	+0.84 ⁰	+74.87 ⁰	+536 ⁰

Der theoretische Wert von $[M]_D$ für 2 Bromcampfersulfonsäure-Ionen beträgt +546⁰; Spaltung ist also nicht eingetreten.

2. Aus dem β -Jodid: Die Darstellungsweise ist dieselbe wie oben. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 160°. Die bei der fraktionierten Krystallisation erhaltenen Drehwerte sind folgende:

Nr.	Sbst. in g	ccm H ₂ O; Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1	0.1634	10; 1 dcm	+1.12 ⁰	+66.98 ⁰	+479.6 ⁰
2	0.1197	10; 1 dcm	+0.87 ⁰	+72.68 ⁰	+520.4 ⁰
3	0.1149	10; 1 dcm	+0.83 ⁰	+72.24 ⁰	+517.0 ⁰
4	0.1516	10; 1 dcm	+1.02 ⁰	+67.28 ⁰	+481.8 ⁰

Auch hier ist also keine Spaltung eingetreten.

Trimethylen-bis-[äthyl-methyl-sulfoniumjodid].

Das hierzu erforderliche Trimethylen-bis-[äthyl-sulfid] wurde folgendermaßen hergestellt: 16 g Natrium werden in Alkohol gelöst, dazu

41 g Äthylmercaptan gegeben und in der vorher beschriebenen Weise mit 67 g Trimethylenbromid versetzt. Die Weiterverarbeitung ist ebenfalls dieselbe. Der Siedepunkt des Trimethylen-bis-[äthyl-sulfids] wurde zu 228–231° gefunden. Es stellt eine farblose Flüssigkeit dar, deren Geruch weniger übel ist als der des niederen Homologen. Diese Verbindung ist in der Literatur¹³⁾ des öfteren erwähnt, niemals ist aber irgendeine Konstante angegeben. Ausbeute 16 g. Zur Identifizierung wurde das Sulfid durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in das Disulfon übergeführt und die in der Literatur¹³⁾ beschriebenen farblosen Blättchen vom Schmp. 183° erhalten.

Die Reaktion mit Jodmethyl erfolgt in der oben angegebenen Weise und tritt ziemlich schnell ein. Die Reinigung der braunen, harten Reaktionsmasse ist sehr schwierig, und die gefärbten Anteile lassen sich nur mit großen Verlusten auswaschen. Das Salz ist in wäßrigem Alkohol sehr leicht löslich und wird in der Wärme ölig. Schließlich wurde ein leidlich brauchbares Krystallisationsmittel in einem Gemisch von Aceton-Methylalkohol gefunden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren ergab sich ein unscharfer Schmelzpunkt von 112°. Dieses Sulfoniumjodid krystallisiert in Nadeln, die zu kleinen Drusen angeordnet sind. Eine Trennung des Roh-Salzes in zwei etwa vorhandene Isomere gelang trotz vieler Versuche nicht.

0.2657 g-Sbst.: 0.2782 g AgJ. — $C_6H_{12}S_2J_2$. Ber. J 56.70. Gef. J 56.60.

Meinem wissenschaftlichen Assistenten Hrn. Dr. Robert Krecke danke ich auch an dieser Stelle für seine eifrige und geschickte Hilfe bei den oben beschriebenen Versuchen.

453. W. Manchot: Über das Verhalten des Kohlenoxyds gegen Palladium- und Platinsalze und eine darauf beruhende Trennung von Palladium und Platin. (Über Metall-Kohlenoxyd-Salze, XII.)

[Aus d. Anorg. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]
(Eingegangen am 29. September 1925.)

Im Anschluß an meine Untersuchungen über die Kohlenoxyd-Verbindungen der Platinmetalle, welche zur Entdeckung von Kohlenoxyd-Verbindungen von Ruthenium, Osmium, Iridium und Rhodium geführt haben, war es von Interesse, die älteren Angaben über die Kohlenoxyd-Verbindungen der übrigen Platinmetalle, nämlich des Palladiums und des Platins, einer Nachprüfung zu unterwerfen, zunächst nur unter dem Gesichtspunkte, sie zur eigenen Orientierung kennen zu lernen. Bei den zu diesem Zweck ausgeführten Versuchen mit Palladium hat mich Hr. Dr. J. König, bei den Versuchen mit Platin Hr. Dr. H. Gall auf das beste unterstützt.

Zu meiner Überraschung konnte hierbei nur die Existenz der von Schützenberger¹⁾ 1868 entdeckten Kohlenoxyd-Verbindungen des Platins bestätigt werden. Die von Fink²⁾ 1898 beschriebenen Kohlenoxyd-Verbindungen des Palladiums erwiesen sich als identisch mit den Platinverbindungen von Schützenberger.

Fink, welcher drei Kohlenoxyd-Verbindungen des Palladiumchlorürs beschrieben hat, gibt an, er habe sie erhalten, indem er trocknes Kohlenoxyd

¹³⁾ B. 23, 3234 [1890]; B. 32, 1373 [1899].

¹⁾ Bl. [2] 10, 188 [1868].

²⁾ C. r. 126, 646 [1898].