

Röntgenographische Molekulargewichts-Bestimmung von J. Hengstenberg (Ludwigshafen a. Rh.).

Vom Crocetin-dimethylester wurden Schichtlinien-Aufnahmen um drei aufeinander senkrechte Achsen gemacht. Sie ergaben $a = 7.51$, $b = 12.64$ und $c = 21.81$ Å (C senkrecht zur Blättchen-Ebene). Die Dichte wurde in Calciumchlorid-Lösung zu $d = 1.135$ [g/ccm] bestimmt. Daraus berechnet sich nach der Formel $M = (a \cdot b \cdot c \cdot d) \cdot 1.65 \cdot Z$, unter der Annahme $Z = 4$, das Molekulargewicht M zu 356 ± 7 .

264. D. Vorländer: Über quartäre Arylsulfuryl-alkylammoniumsalze.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 5. Mai 1931.)

Gemeinsam mit M. Kauffmann¹⁾ und O. Nolte²⁾ hatte ich vor mehr als 20 Jahren nachgewiesen, daß sich Trimethylamin in Gegenwart von Wasser bei $+5^{\circ}$ bis 15° mit Benzol-sulfochlorid, *p*-Toluol-sulfochlorid u. a. verbindet zu einer vordem unbekanntem Art von Salzen quartärer Basen, in denen der Arylsulfurylrest $\text{Ar} \cdot \text{SO}_2$ — trotz seiner sogenannten stark „negativen Natur“ die Funktion eines Alkyls in den gewöhnlichen quartären Tetraalkyl-ammoniumverbindungen ausübt: z. B. $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2)\text{N} \cdot \text{Cl}$. Die starke Base dieses neutral reagierenden Chlorids aus Benzol-sulfurylchlorid und Trimethylamin ist ausgezeichnet durch ein in Wasser sehr schwer lösliches, doppelbrechendes Hexachloroplatinat und durch mehrere andere, eingehend beschriebene, gut kristallisierende und genau analysierte Salze.

Ogleich wir damals feststellten, daß in absol.-alkohol., ätherischer und benzolischer Lösung aus Trimethylamin und Benzol-sulfochlorid — also in Abwesenheit von Wasser — jene neuen quartären Salze nicht entstehen, haben Lauder W. Jones und Herbert F. Whalen³⁾ die Reaktion dadurch zu verbessern versucht (wie sie selber sagen), daß wasser-freier Äther an Stelle des Wassers angewendet wurde. Jones und Whalen finden, wie wir, ebenfalls keines der von uns beschriebenen Salze — sie isolieren Tetramethyl-ammoniumsalze — und glauben auf Grund dieser und einiger, nur flüchtig skizzierter Versuche mit wäßrigen Trimethylamin-Lösungen nachgewiesen zu haben, daß unsere neuen quartären Salze wahrscheinlich nicht existieren.

Ich habe nun gemeinsam mit Walther Zeh die früheren Versuche wiederholt und kann die Ergebnisse vollständig aufrechterhalten. Ich gebe hier nochmals eine Vorschrift zur Darstellung des Hexachloroplatinats der quartären Benzolsulfonyl-trimethyl-ammoniumbase, dessen Krystalle sich unter dem Polarisations-Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols von den etwa vorhandenen Chloroplatinaten des Ammoniums, Trimethyl-ammoniums, Tetramethyl-ammoniums und Trimethyl-äthyl-ammoniums durch ihre starke optische Anisotropie, ferner von den Chloroplatinaten des Monomethyl-, Dimethyl- und Äthyl-dimethyl-ammoniums durch ihre außerordentlich geringe Löslichkeit in kaltem Wasser scharf unterscheiden lassen. Auch die früheren Angaben über die Schmelzpunkte des Chloroplatinats, des Chloraurats und des Chlorids wurden bestätigt.

¹⁾ B. 43, 2735 [1910].

²⁾ B. 46, 3212 [1913].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1343 [1925]; C. 1925, II 1914.

Es war zu erwarten, daß die eigenartige Reaktion mit Benzolsulfochlorid nicht nur beim Trimethylamin, sondern auch bei anderen stärkeren tertiären Aminen eintreten würde. Ich habe gemeinsam mit Fritz Schlegel, der in der folgenden Abhandlung unsere Versuche ausführlich beschreibt, die entsprechenden quartären Salze des Benzolsulfonyl-äthyl-dimethylammoniums aus Äthyl-dimethylamin und die Salze des Benzolsulfonyl-benzyl-dimethylammoniums aus Benzyl-dimethylamin, Wasser und Benzol-sulfochlorid erhalten. Dagegen lassen sich die schwächeren Amine, wie Pyridin und die aromatischen tertiären Amine nicht in dieser Weise mit Benzol-sulfochlorid in Reaktion bringen, und auch beim Dimethylsulfid blieben alle Versuche erfolglos. Aus Dimethylsulfid und Benzol-sulfochlorid im geschlossenen Rohr bei 120° entstand infolge einer tiefergehenden Zersetzung das benzolsulfonsäure Trimethylsulfinium (doppelbrechende prismatische Krystalle aus Aceton oder wenig absol. Alkohol; leicht löslich in Wasser; Schmp. 164—166°), das auch aus Benzol-sulfonsäuremethylester und Dimethylsulfid bei 120° im Rohr oder direkt aus Trimethylsulfiniumhydroxyd-Lösung und Benzol-sulfonsäure darzustellen ist.

Beschreibung der Versuche.

Benzolsulfonyl-trimethyl-ammoniumplatinchlorid, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{PtCl}_6$.

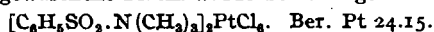
a) Trimethylamin in wäßriger Lösung und Benzol-sulfonsäurechlorid: Je 10 ccm 33-proz. Trimethylamin-Lösung werden durch Zusatz von 20 ccm Wasser auf eine etwa 10-proz. Lösung verdünnt und bei +6° bis 10° unter Kühlung mit Eiswasser tropfenweise mit etwa je 6 g Benzol-sulfonsäurechlorid versetzt. Beim Schütteln geht das Säurechlorid langsam unter Zersetzung in Lösung, und die Mischung nimmt saure Reaktion an. Man schüttelt sodann die wäßrige Flüssigkeit zur Entfernung von überschüssigem Säurechlorid bzw. von Säureamiden wiederholt mit Äther aus und gibt 10-proz. wäßrige Lösung von Platinchlorid-chlorwasserstoff allmählich, zuletzt bis zur bleibenden Hellgelbfärbung der Lösung hinzu. Schon nach einigen Minuten beginnt bei Zimmer-Temperatur ein hellgelber, krystalliner Niederschlag des rohen Chloroplatinats des Benzolsulfonyl-trimethyl-ammoniums sich auszuschleiden (je 0.2 g). Wenn bei weiterem Zusatz von Platinchlorid — tropfenweise — der Niederschlag sich während 2—3-stdg. Stehens nicht vermehrt, so wird er abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen.

b) Trimethylamin in alkoholisch-wäßriger Lösung und Benzol-sulfonsäurechlorid: 30 ccm 33-proz. wäßrige Trimethylamin-Lösung werden mit 53 ccm Alkohol und 6 ccm Wasser verdünnt und bei +6° bis 8° unter Eis-Kühlung und häufigem Umschütteln tropfenweise mit Benzol-sulfonsäurechlorid versetzt, bis die Mischung nicht mehr alkalisch reagiert. Hierzu waren etwa 19 g Säurechlorid erforderlich. Dann gibt man 90 ccm Wasser und 10 ccm 2-n. Salzsäure hinzu, trennt durch Filtrieren und Ausäthern den gebildeten öligen Benzol-sulfonsäure-äthylester ab und bringt durch Zusatz von wenig überschüssiger Platinchlorid-chlorwasserstoff-Lösung (wie bei a) das Chloroplatinat der Benzolsulfonyl-ammoniumbase als hellgelben, krystallinen Niederschlag zur Abscheidung; erhalten 2.5—3.1 g rohes Salz. Beide Salze (von den Versuchen a und b) werden gesondert aus der

160—180-fachen Menge heißen Wassers⁴⁾, dem man einige Tropfen Platinchlorid-chlorwasserstoff-Lösung und verd. Salzsäure zusetzt, umkrystallisiert. Beide Salze sind identisch: hellgelbe, stark doppelbrechende Prismen oder sägeförmige und sternige Wachstums-Formen, die im durchfallenden weißen Licht nur sehr schwach gelblich erscheinen. Die prismatischen Krystalle zeigen zwischen gekreuzten Nicols annähernd gerade Auslöschung.

a) Schmp. 224—225° (korr.) unt. Zers. bei langsamem Anheizen des Bades. b) Schmp. 223—225° (korr.) unt. Zers. bei langsamem Anheizen des Bades. Schmp. 232—233° (korr.) unt. Zers. beim Eintauchen des Röhrchens mit der Substanz in das auf 220° vorgewärmte Bad.

Zur Platin-Bestimmung wurde die Aufschlammung der abgewogenen Substanz in 100 ccm heißem Wasser mit etwa 3 g Ammoniumacetat und 5 ccm konz. reiner Ameisensäure versetzt und in einem Kolben mit eingeschlifftem Kühler 15—24 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Das auf Glasfilter-Tiegeln filtrierte und mit Wasser und absol. Alkohol ausgewaschene Platin wurde bei 110° getrocknet.



0.2165 g Sbst. (verschiedener Darstellung): 0.0501 g Pt. — 0.2274 g Sbst.: 0.0533 g Pt. — 0.2279 g Sbst.: 0.0538 g Pt. — 0.2306 g Sbst.: 0.0527 g Pt. — 0.2274 g Sbst.: 0.0538 g Pt. — 0.2308 g Sbst.: 0.0554 g Pt. — 0.2235 g Sbst.: 0.0534 g Pt.

Gef. Pt 23.2, 23.5, 23.6, 22.9, 23.7, 24.0, 23.9.

Bezüglich der anderen Bestandteile des Chloroplatinats (N, S, Cl, C und H) verweise ich auf die früheren Abhandlungen.

Versetzt man die Reaktionsmischung b mit einer konz. Goldchlorid-Chlornatrium-Lösung (an Stelle des Platinchlorid-chlorwasserstoffs), so entsteht ein citronengelber krystalliner Niederschlag des von uns schon beschriebenen und analysierten Chloroaurats des Benzolsulfonyl-trimethyl-ammoniums $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{AuCl}_4$; grünstichig gelbe, doppelbrechende Prismen aus heißem Wasser, wahrscheinlich monoklin, denn einige Krystalle löschen gerade, andere schief aus (etwa 4°); Schmp. 194° unter Sinterung und Zersetzung; bei etwa 245° erfolgt vollständige Zersetzung unter Gasentwicklung.

Nach der Zerlegung des Chloroplatinats der Benzolsulfonyl-ammoniumbase (0.3 g in 100 ccm warmem Wasser) mit Schwefelwasserstoff und beim Eindampfen des Filtrats vom Schwefelplatin im Vakuum (25—30°) hinterbleibt das Chlorid des Benzolsulfonyl-trimethyl-ammoniums als fast farblose Krystallmasse; krystallisiert aus wenig absol. Alkohol auf Zusatz von trockenem Äther in weißen, stark doppelbrechenden Prismen; Schmp. 184—186° unt. Zers. (nach dem Trocknen bei 70—80° im Vakuum).



Die wäßrige Lösung reagiert neutral und gibt mit Platinchlorid-chlorwasserstoff wieder das oben beschriebene, bei 224° schmelzende, optisch anisotrope Chloroplatinat der quartären Base.

Trimethylamin und Benzol-sulfonsäure-ester.

Unter denselben Bedingungen, wie bei der Einwirkung von Benzol-sulfonsäure-chlorid, verbindet sich Trimethylamin in wäßriger Lösung mit Benzol-sulfonsäure-estern, besonders leicht mit dem Methylester, doch hierbei entstehen keine Benzolsulfonyl-ammoniumsalze, sondern die benzol-

⁴⁾ Längeres Kochen der Lösung ist zu vermeiden.

sulfonsauren Salze der bekannten schwefelfreien quartären Tetraalkylammonium-Basen.

Benzol-sulfonsaures Tetramethyl-ammonium krystallisiert aus wenig absol. Alkohol in silberglänzenden, 4-seitigen Tafeln; Schmp. 207—208°; entsteht auch direkt aus Tetramethyl-ammoniumhydroxyd und Benzol-sulfonsäure; Platinchlorid-chlorwasserstoff liefert das oktaedrische, nicht doppelbrechende Chloroplatinat des Tetramethyl-ammoniums; Zers.-Pkt. 303—308° (korr.). Wäßrige kalte Tetramethyl-ammoniumhydroxyd-Lösung läßt beim Schütteln mit Benzol-sulfochlorid keinesfalls die oben beschriebenen Salze des Benzolsulfonyl-trimethyl-ammoniums entstehen, sondern lediglich das Benzol-sulfonat des Tetramethyl-ammoniums.

Benzol-sulfonsaures Trimethyl-äthyl-ammonium, aus Trimethylamin und Benzol-sulfonsäure-äthylester, besser aus Dimethyl-äthyl-amin und Benzol-sulfonsäure-methylester in gekühlter ätherischer Lösung ist an der Luft zerflüßlich und liefert in wäßriger Lösung das bekannte, regulär krystallisierende, also nicht doppelbrechende Chloroplatinat des Trimethyl-äthyl-ammoniums; beginnt sich bei 281° zu schwärzen und zersetzt sich bei 284° unter Gasentwicklung⁵⁾.

Benzol-sulfonsaures Trimethylamin hinterbleibt beim Eindampfen der wäßrigen Lösung als halb feste, strahlige Krystallmasse; krystallisiert aus wenig absol. Alkohol auf Zusatz von wasser-freiem Äther in stark doppelbrechenden, weißen Blättchen oder 4-seitigen Tafeln; Schmp. 98—101°; bildet mit Platinchlorid-chlorwasserstoff das oft beschriebene Chloroplatinat des Trimethyl-ammoniums, das aus wenig heißem Wasser in gelben, regulären, nicht doppelbrechenden Tafeln krystallisiert; Zers.-Pkt. etwa 245° (korr.).

Diese Feststellungen waren unerlässlich mit Rücksicht auf die irrtümliche Meinung, man könne das doppelbrechende Chloroplatinat des quartären Benzolsulfonyl-trimethyl-ammoniums etwa darstellen aus Benzol-sulfonsäure oder Benzol-sulfonsäure-estern und einer wäßrigen oder wäßrig-alkohol. Lösung der genannten methylierten Ammoniumverbindungen mit Platinchloridchlorwasserstoff. Ohne Polarisations-Mikroskop wird man allerdings an unseren neuen quartären Benzolsulfonyl-ammoniumsalzen vorbeigucken.

Die Amide, Benzolsulfonyl-monomethylamid und -dimethylamid, auch die Benzol-sulfonsäure-ester geben mit Platinchloridchlorwasserstoff in wäßrig-alkohol. Lösung keine Fällungen von Chloroplatinaten.

265. Fritz Schlegel: Quartäre Ammoniumsalze aus tertiären Aminen und Benzol-sulfonsäure-chlorid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.)
(Eingegangen am 5. Mai 1931.)

Die folgenden Versuche wurden auf Veranlassung von Hrn. Prof. Vorländer ausgeführt, um zu ermitteln, ob die eigenartige Reaktion¹⁾ zwischen Trimethylamin, Wasser und Benzol-sulfonsäure-chlorid auch bei anderen, dem Trimethylamin nahestehenden tertiären Aminen stattfinden würde. Ich konnte aus Äthyl-dimethyl-amin und Benzyl-dimethyl-amin, Wasser und Benzol-sulfochlorid die gesuchten quartären Benzolsulfonyl-ammoniumverbindungen darstellen, doch verläuft die Reaktion bei diesen schwächeren Aminen nicht so leicht wie beim Trimethylamin. Bei weiterer Abnahme der Stärke der aminischen Eigenschaften scheint die Reaktion ganz zu versagen, denn aus Pyridin, und *N*-Dimethyl-anilin ließen sich quartäre Benzolsulfonylverbindungen mittels Benzol-sulfochlorids nicht gewinnen.

⁵⁾ C. 1910, II [1887].

¹⁾ Vorländer u. Nolte, B. 46, 3212 [1913].