

gewiß nicht vorliegt. Man muß sich vorstellen, daß zwischen und über den ganzen Molekülen ein recht kompliziertes Kraftlinienfeld liegt, welches in Dichte und Stellung der Kraftlinien variable Maxima enthält und welches hiermit die verschiedene Zusammenlagerung der Moleküle zu Krystallen beherrscht (Unterschied von polymeren und polymorphen Formen).

Auch der Aggregat-Zustand, fest, flüssig und gasförmig, entspricht wohl möglich verschiedenen Molekül-Kombinationen und ist chemisch zu deuten. Ein Mangel haftet einstweilen allen solchen Betrachtungen an: die Zahl der polymorphen Formen läßt sich nicht begrenzen, somit die Zahl der vorhandenen Isomeren mit der Theorie nicht vergleichen¹⁾. Doch ist bei den krystallinisch-flüssigen Formen gelungen, den Umfang ihres Existenzgebietes in Beziehung zu bringen mit der molekularen Gestalt²⁾.

420. D. Vorländer und Otto Nolte: Über die quartären Ammoniumsalze aus Trimethylamin und Aryl-sulfochloriden.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1913.)

Das neue Salz aus Trimethylamin und Benzolsulfochlorid.

Trimethylamin sollte als tertiäres Amin nicht mit Benzolsulfochlorid reagieren, weil es im Unterschied von sekundären und primären Aminen keine Imidogruppe enthält (O. Hinsberg³⁾). Da aber Trimethylamin aus wäßriger, auch stark natronalkalischer Lösung beim Erhitzen zum Teil recht schwer bezw. langsam auszutreiben ist, so könnte man in der wäßrigen Lösung ein relativ beständiges Wasser-Addukt der früher bezeichneten Art B⁴⁾, $\text{NH}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$, vermuten, welches im Gegensatz zu den gewöhnlichen Addukten der Amine und des Ammoniaks der Art A, $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{H} \cdot \text{OH}$, die Gruppe NH enthalten würde.

Die Gruppe NH im Trimethylammoniumhydroxyd der Art B müßte durch Acylierung oder Nitrosierung⁵⁾ nachzuweisen sein.

¹⁾ Vergl. Carl Drucker, Molekularkinetik und Molarassoziation, Vortrag, Leipzig 1913.

²⁾ Vorländer, B. **40**, 1970 [1907] und **41**, 2037 [1908].

³⁾ B. **23**, 2963 [1890]; **38**, 908 [1905]; A. **265**, 178 [1891]; C. **1906**, II, 15.

⁴⁾ Vorländer, B. **33**, 3182 [1900]; **35**, 1699 [1902]; **36**, 1486 [1903]; **37**, 1645 [1904]; A. **341**, 71; **345**, 156.

⁵⁾ Bis jetzt nicht gelungen.

Auf Grund dieser Erwägung haben Vorländer und M. Kauffmann versucht, Trimethylamin in wäßriger Lösung mit Benzolsulfochlorid in Reaktion zu bringen¹⁾, obgleich als sicher gilt, daß beide Agenzien sich überhaupt nicht mit einander verbinden²⁾.

Die Versuche ergaben, daß aus Benzolsulfochlorid beim Schütteln mit wäßriger Trimethylaminlösung nach kurzer Zeit ein neues Salz entsteht, welches sich überraschend leicht als in Wasser sehr schwerlösliches Chloroplatinat abscheiden und vom Trimethylammonium-platinchlorid trennen läßt. Das neue Platinsalz ist an seiner starken Doppelbrechung unter dem Polarisationsmikroskop sofort neben dem regulären und optisch isotropen Trimethylammonium-platinchlorid zu erkennen.

Das neue Salz entsteht aus Trimethylamin und nicht aus beigemischten Fremdstoffen.

Da die Ausbeuten an neuem Platinsalz nicht groß waren, so wurden Fremdkörper im Trimethylamin vermutet, welche zur Bildung des Salzes Anlaß geben könnten. Monomethylamin und Dimethylamin geben ohne Benzolsulfochlorid gleichfalls optisch anisotrope, freilich wasserlösliche Chloroplatinate. Mit Benzolsulfochlorid bilden sie die bekannten Sulfamide, aber mit Platinchlorid keine Spur des neuen in Wasser schwer löslichen Chloroplatinats. Schüttelt man eine Trimethylamin-Lösung, die primäres und sekundäres Amin enthält, mit Benzolsulfochlorid, so scheiden sich die methylierten Benzolsulfamide aus, und aus dem Filtrat entsteht mit Platinchlorid wieder das neue schwer lösliche Chloroplatinat. Das neue Salz ist schwefelhaltig und könnte durch weitere Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf die methylierten Benzolsulfamide entstanden sein. Es läßt sich aber, wie besondere Versuche ergaben, daraus nicht gewinnen.

Außer primärem und sekundärem Amin könnten in der Trimethylaminlösung noch kleine Mengen von Aminen unbekannter Zusammensetzung sein³⁾. Von Anfang an ist daher Wert darauf gelegt worden⁴⁾, daß man das Trimethylamin aus der Mutterlauge des neuen Platinsalzes immer wieder abscheiden und von neuem mit Benzolsulfochlorid in dasselbe neue schwefelhaltige Platinsalz verwandeln kann. Wir haben dieses Verfahren wohl 10-mal durchgeführt — schon aus dem Grunde, um Trimethylamin zu sparen —, ohne jemals eine Änderung in der Wirksamkeit des Trimethylamins zu merken.

¹⁾ B. 43, 2735 [1910].

²⁾ Vergl. Wedekind und Schenk, B. 44, 198 [1911].

³⁾ Vergl. Vorländer, A. 345, 255.

⁴⁾ B. 43, 2742 [1910].

Die käufliche Trimethylaminlösung enthält nach einer kürzlich erschienenen Mitteilung von Meisenheimer¹⁾ zuweilen Tetramethyl-ammoniumsalze. Das Tetramethylammonium-hydroxyd gibt jedoch nach unseren Beobachtungen mit Benzolsulfochlorid und Platinchlorid nicht das neue optisch anisotrope Salz, weder aus wäßriger Lösung noch beim Erhitzen von wasserfreiem Tetramethylammoniumchlorid mit dem Sulfochlorid.

Die wäßrige Trimethylamin-Lösung läßt sich leicht oxydieren und reduziert allmählich Silbernitrat-Lösung. Deshalb hielten wir es für möglich, daß das Trimethylamin wie durch Wasserstoffsuperoxyd nach Dunstan und Goulding²⁾ so auch durch den Sauerstoff der Luft in Trimethylamin-oxyd übergehen und auf diesem Wege mit Benzolsulfochlorid ein Phenylsulfuryl-oxy-trimethyl-ammonium-Salz $\text{Cl.N}(\text{CH}_3)_3.\text{O.SO}_2.\text{C}_6\text{H}_5$ liefern könnte. Ein solcher Verlauf der Reaktion erschien um so wahrscheinlicher, als die Zusammensetzung des letzteren Salzes den von uns gefundenen Analysenzahlen sehr nahe liegt. Wir haben daher einerseits versucht, aus dem Oxy-trimethyl-ammonium-Salz von Dunstan und Goulding mit Benzolsulfochlorid unser neues Salz darzustellen; jedoch vergebens. Andererseits wurde geprüft, ob eine frisch destillierte Trimethylamin-Lösung Sauerstoff absorbiert, und ob eine mit Zinkstaub bzw. Devardascher Legierung im Wasserstoffstrom destillierte Trimethylamin-Lösung, welche kein Trimethylamin-oxyd enthalten kann, noch mit Benzolsulfochlorid reagiert. Es ergab sich bei allen Versuchen, daß Trimethylamin — gleichgültig, in welcher Weise es dargestellt und gereinigt wird — immer die neue Benzolsulfuryl-platinchlorid-Verbindung gibt, und daß diese sicher aus dem tertiären Amin und nicht aus den Nebenprodukten hervorgeht. Das Aufnahmevermögen von wäßriger Trimethylamin-Lösung für Sauerstoffgas ist ganz unbedeutend.

Nun könnten Fremdkörper auch im käuflichen Benzolsulfochlorid stecken. Um diesem Bedenken zu begegnen, haben wir reinstes Benzol (thiophenfrei) sulfiert und in das Chlorid verwandelt, dieses im Vakuum rektifiziert und mit dem gleichen Erfolg wie käufliches Benzolsulfochlorid mit Trimethylamin zur Reaktion gebracht.

Zusammensetzung der quartären Salze.

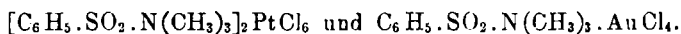
Daß tatsächlich bei der Bildung des neuen Salzes keine andern Stoffe als Trimethylamin (in wäßriger Lösung) und Benzolsulfochlorid in Frage kommen, haben wir auch durch quantitative Spaltung

¹⁾ B. 46, 1153 Anm. [1913].

²⁾ Soc. 69, 839; 75, 792, 1005 [1899]; Hantzsch und Hilland, B. 31, 2063 [1898]; Meisenheimer, A. 397, 286 [1913].

des neuen Salzes mit kochender Natronlauge festgestellt. Hierbei entstehen Trimethylamin und benzolsulfosaures Natrium im molekularen Verhältnis 1:1. Das neue Salz ist also aus einem Molekül Trimethylamin und einem Molekül Benzolsulfochlorid zusammengesetzt.

Die Analysen des Chloroplatinats machten Schwierigkeiten und gaben abweichende Resultate. In der ersten Mitteilung wurde auf Grund der Elementaranalysen ein Krystallwassergehalt des Platinsalzes und Goldsalzes berücksichtigt¹⁾, welcher durch direkte Bestimmung nicht zu ermitteln war. Wir haben die Analysen mit größeren Mengen der Platinchlorid- und Goldchloridverbindung der neuen Base wiederholt. Beide Salze enthalten kein Krystallwasser und haben die Zusammensetzung



Das Chlorid, gewonnen aus der mit Schwefelwasserstoff vom Platin befreiten wäßrigen Suspension bzw. Lösung des Platinsalzes durch Eindampfen im Vakuum und Krystallisieren aus Alkohol-Äther entspricht wahrscheinlich der Formel als Phenylsulfuryl-trimethyl-ammoniumchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Cl}$.

Die wäßrige Lösung des Salzes reagiert neutral. Dargestellt und analysiert wurden außerdem das Pikrat, Bichromat, Perchlorat, Zinnchlorid- und Thallichlorid-Komplexsalz der Base.

Analoge Verbindungen erhielten wir aus Trimethylamin und *p*-Toluol-sulfochlorid, sowie α - und β -Naphthalin-sulfochlorid. Dagegen ließ sich das Trimethylamin nicht durch Triäthylamin und Tripropylamin²⁾ oder durch Dimethyl- und Diäthylanilin ersetzen. Auch Versuche mit Trimethylamin und Carbonsäurechloriden wie Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Brom- und Nitro-benzoylchlorid hatten bisher keinen Erfolg.

Basische und aminische Eigenschaften.

Die Phenylsulfuryl-trimethyl-ammoniumsalze sind die ersten Vertreter einer Art von quartären Ammoniumsalzen, in denen ein echter Säurerest, der Rest Phenylsulfuryl $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot$ der Benzolsulfosäure, die Stelle eines Alkyls in den Tetraalkylammoniumsalzen einnimmt. Da die Benzolsulfosäure stärker saure Eigenschaften hat als

¹⁾ Damals mit Fragezeichen versehen; B. 43, 2743 [1910].

²⁾ Noch nicht versucht haben wir Dimethyläthylamin und Diäthylmethylamin, welche am meisten Aussicht bieten, ebenso wie Trimethylamin zu reagieren.

sämtliche Carbonsäuren, ja sogar stärker ist als Schwefelsäure, so beweist die Existenz des neutral reagierenden, gegen Wasser beständigen quartären Phenylsulfuryl-ammoniumsalzes, daß die salzartige Funktion der Ammoniumsalze an sich wenig abhängt von der sogenannten positiven und negativen Natur der Radikale¹⁾. Man kann nicht sagen, daß »negative« Reste, Acyle, Phenyl usw. im Acetamid, Anilin, Nitranilin, Diphenylamin u. a. die angeblich »basischen« Eigenschaften des Ammoniaks schwächen. Die salzartigen und wirklichen basischen Eigenschaften werden, wie man an den neuen Salzen sieht, kaum geschwächt durch den Eintritt des Restes der Benzolsulfosäure. Das Sulfurylammoniumsalz müßte, wenn die Schwächung erfolgt wäre, in wäßriger Lösung stark hydrolytisch gespalten sein, sauer reagieren und alsbald zerfallen. Jene »negativen« Reste sind eben in Wirklichkeit gar nicht negativ, und sie wirken nicht auf die wirklich basischen Eigenschaften des Ammoniums bzw. Ammoniumhydroxyds, sondern sie beeinflussen die aminischen, ungesättigten Eigenschaften des Ammoniaks, die Addenden-Funktion des Ammoniaks bzw. die des Stickstoffs. Wenn Ammoniak, Anilin, Nitranilin und Diphenylamin verschiedene Fähigkeit haben, sich additionell mit Wasser zu Basen oder mit Säuren zu Salzen zu verbinden, so sind gleichwohl die Stoffe selbst keine Basen, sondern sie haben eine stärkere oder schwächere Aminität. Daß Ammoniak und Amine in Wort und Schrift auf Grund einer vor 200 Jahren geprägten Definition mit wirklichen Basen fortgesetzt identifiziert werden, ist wissenschaftlich nicht aufrecht zu erhalten²⁾.

Addenden-Dissoziation der quartären Verbindungen.

Das Platinchlorid-Komplexsalz des Phenylsulfuryl-ammoniums kann aus heißem Wasser umkrystallisiert werden und wird dabei, falls man die Lösung nicht stundenlang im Kochen hält, nur wenig zersetzt in Trimethylamin und Benzolsulfosäure. Ein Teil der Platinverbindung scheint mit heißem Wasser Addenden-Dissoziation in Platinchlorid und freies Phenylsulfuryl-ammoniumchlorid zu erleiden. Die wäßrige Lösung des Chlorids des quartären Ammoniums kann in Gegenwart von wenig verdünnter Salzsäure ohne wesentliche Zersetzung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft werden. Das Benzolsulfochlorid haftet demnach recht fest am Trimethylamin in der Gestalt der Salze. Anders verhält sich die freie Base, welche man durch Schütteln der wäßrigen Chloridlösung mit Silberoxyd gewinnt. Die eiskalte alkalische Lösung beginnt in wenigen Augenblicken, nach freiem Trimethylamin zu riechen — reine Salze der neuen Base

¹⁾ A. 320, 99.

²⁾ J. pr. [2] 87, 84 [1913].

geben beim Übergießen mit kalter, verdünnter Natronlauge nicht sogleich Trimethylamin-Geruch — und wenn durch längeres Durchleiten eines kohlendioxid-freien Luftstroms das Trimethylamin abgeblasen ist, so entsteht statt der alkalischen Lösung der gesuchten freien Base eine neutrale Lösung von benzolsulfosaurem Phenylsulfuryl-trimethyl-ammonium. Die freie quartäre Base erleidet mithin allmählich eine Addenden-Dissoziation und Umlagerung in das isomere benzolsulfosaure Trimethylamin, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH \rightarrow C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OH \cdot N(CH_3)_3$.

Der noch vorhandene unzersetzte Teil der starken quartären Base zerlegt das Trimethylamin-Salz, setzt das Trimethylamin in Freiheit und verbindet sich mit der Benzolsulfosäure zu dem neutralen, beständigen benzolsulfosauren Phenylsulfuryl-ammonium, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, das beim Abblasen des Trimethylamins und beim Abdunsten der Lösung in krystallisierter Form zurückbleibt. Eine Übertragung dieser Sätze in die Ausdrucksform der Iontentheorie würde belanglos sein, da wir keine Entscheidung treffen können, ob bei dem Zerfall der freien Sulfuryl-ammoniumbase ihr undissoziierter Teil oder das Sulfurylammonium-Ion überwiegend teilnimmt. Das Ion selbst ist, nach dem Verhalten der Salze zu urteilen, in Abwesenheit von Hydroxylionen beständig.

Die Isomerie zwischen der quartären freien Base und dem benzolsulfosauren Trimethylamin hat einige Ähnlichkeit mit der vor mehreren Jahren beschriebenen Additions-Isomerie. Es wurde damals der Nachweis geführt, daß aus zwei Addenden durch energetisch verschiedene Bindung zwei isomere Addukte entstehen können, die sich in der Hauptsache durch verschiedene Haftintensität der Addenden unterscheiden¹⁾. Die verschiedene Haftintensität und Art der Bindung wurde durch größere und geringere Dichte der Kraftlinien und durch verschiedene Spannung zwischen den Addenden veranschaulicht²⁾.

In dem vorliegenden Falle kommt hinzu, daß nicht nur die verschiedene Haftintensität der Addenden, Amin und Säure, sondern auch die verschiedene Bruchstelle am Molekül der Säure die Isomerie bedingt: die Benzolsulfosäure fungiert einerseits wie eine Base $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot \bar{O}H$ mit positivem Phenylsulfuryl-Rest, andererseits wie eine Säure $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot \bar{O}H^+$ mit negativem Benzolsulfosäure-Anion. Die letztere Kombination ist nach dem ganzen Charakter der Benzolsulfosäure bei weitem die stabilere und daher lagert sich die basische in die

¹⁾ B. 36, 3529 [1903]; 37, 3364 [1904].

²⁾ B. 36, 1488 [1903]; 37, 1644 [1904]; A. 341, 1.

saure Kombination um. Die relativ große Stabilität des neuen quartären Chlorids wird durch dem Umstand begünstigt, daß im Gegensatz zur Benzolsulfosäure das Benzolsulfochlorid unter den gewöhnlichen Bedingungen nur die eine Bruchstelle in der Kombination $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2^+\text{Cl}^-$ besitzt, welche zum Salze führt. Außer diesem salzartigen Addukt der Art B existiert vielleicht ein lockeres Addukt $\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Cl}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ der Art A.

Nach dem Verhalten der freien quartären Base wird begreiflich, daß man diese nicht erhält durch Zusammenbringen von freier Benzolsulfosäure mit Trimethylamin (in wäßriger Lösung oder durch Erhitzen des trocknen Salzes aus wasserfreier Benzolsulfosäure mit gasförmigem Trimethylamin), und auch, daß man durch längeres stundenlanges Schütteln von Benzolsulfochlorid mit überschüssiger, wäßriger Trimethylaminlösung die Ausbeute an neuem Salz nicht vergrößert, sondern vielmehr verringert. Das anfänglich gebildete Salz kann in der alkalischen Lösung auf die Dauer nicht bestehen.

Theorie der Bildung der neuen Verbindungen.

Am Beginn dieser Mitteilung steht die theoretische Voraussetzung — Bildung eines Trimethyl-ammoniumhydroxyds der Art B —, die zur Entdeckung der Sulfuryl-ammoniumsalze führte. Damit soll indessen nicht gesagt sein, daß jene Voraussetzung die allein mögliche und zutreffende ist. Zu erwägen bleibt, ob das Benzolsulfochlorid sich nicht direkt durch Addition mit Trimethylamin verbindet, statt den Umweg über die Substitution des Wasserstoffs im Ammoniumhydroxyd zu nehmen. Hier spricht sehr zugunsten der ursprünglichen Auffassung, daß das neue quartäre Salz in Abwesenheit von Wasser sich nicht leicht aus Benzolsulfochlorid und Trimethylamin darstellen läßt. In Abwesenheit von Wasser könnten die beiden Agenzien zunächst zu dem unbeständigen, lockeren Addukt der Art A, $\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Cl}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, zusammentreten, dann durch Umlagerung das additions-isomere, quartäre Salz $\text{Cl}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ geben. Wenn auch aus Benzolsulfochlorid und Trimethylamin (gasförmig oder in Äther- und Benzollösung) bei tiefer Temperatur möglicherweise das erstere Addukt A entstehen mag — Chlorid und Amin reagieren mit einander —, so ist es bis jetzt nicht gelungen, in dem Reaktionsgemisch vor oder nach dem Erhitzen im Rohr durch Eintragen in verdünnte wäßrige Salzsäure und Fällung mit Platinchlorid eine nennenswerte Menge des quartären Sulfuryl-ammoniumsalzes abzuscheiden¹⁾. In kalter, absolut-alkoholischer Lösung

¹⁾ Trägt man das Reaktionsgemisch, welches freies Trimethylamin und Benzolsulfochlorid enthält, zunächst in Wasser ein statt in verdünnte Salzsäure, so entsteht sehr leicht quartäres Salz.

bilden Trimethylamin und überschüssiges Benzolsulfochlorid kein Sulfuryl-ammoniumsalz, sondern Benzolsulfonsäure-äthylester, der nach diesem Verfahren besonders glatt darstellbar ist. Sobald aber die absolut-alkoholische Trimethylaminlösung mit Wasser verdünnt wird, läßt sich nach Zusatz von Benzolsulfochlorid das Sulfurylammoniumsalz mit Platinchlorid nachweisen. Wenn also die Additionsspannung zwischen den Addenden Trimethylamin und Benzolsulfochlorid nicht gerade so eigenartig ist, daß sie durch eine bedeutende Menge Wasser vermindert wird — gewöhnlich vergrößert überschüssiges Wasser die Additionsspannung und trennt die Addenden¹⁾ —, so wird man annehmen müssen, daß das Wasser sich an der Reaktion unter Bildung eines Zwischenprodukts, eines Ammoniumhydroxyds der Art B beteiligt, dessen Imin-Wasserstoff mit Benzolsulfochlorid reagiert.

Aussalzsaurer, wäßriger Lösung von Trimethylamin oder aus trockenem Trimethylamin-hydrochlorid und Benzolsulfochlorid entsteht kein Sulfuryl-ammoniumsalz. Dagegen kann die mit Natronlauge vermischte wäßrige Lösung des Trimethylamin-hydrochlorids zur Darstellung des neuen Salzes dienen. Diese Verhältnisse lassen sich ebenso gut mit der Auffassung von der Substitution des Imin-Wasserstoffs als auch mit der Theorie der direkten Addition deuten. Wie Benzolsulfochlorid mit dem Hydroxyl des Wassers oder Alkohols in Abwesenheit von tertiären Aminen und Alkalien nur äußerst langsam und schwierig, in Gegenwart derselben aber sehr rasch reagiert, so findet auch mit dem etwa vorhandenen Imin-Wasserstoff des Trimethylamin-hydrochlorids keine Umsetzung statt, wohl aber mit dem Imin des Trimethyl-ammoniumhydroxyds in der alkalischen Lösung. Nach der Theorie der direkten Addition würde der im Trimethylamin-hydrochlorid gebundene Chlorwasserstoff den Hinzutritt des Benzolsulfochlorids als Addenden verhindern, während das freie, ungesättigte Trimethylamin sich ohne Schwierigkeit mit dem Sulfochlorid vereinigen könnte.

Benzosulfuryl-dimethylamid und Jodmethyl lassen sich durch Erhitzen im Rohr zwischen 100° und 190° nicht zum quartären Salz verbinden.

Benzolsulfochlorid und Trimethylamin in wäßriger Lösung.

Man bringt zu einer wäßrigen, 10-prozentigen Trimethylaminlösung unter Umschütteln und anfangs unter Kühlung in Eis-

¹⁾ Vergl. dagegen den Einfluß von Feuchtigkeit auf die Verbindung von Ammoniak + Chlorwasserstoff, H. B. Baker, B. 27 Ref., 560 und 611 [1894]; C. 1898, II, 82; 1909, I, 1634.

wasser tropfenweise Benzolsulfochlorid, bis die Lösung schwach sauer oder nahezu neutral reagiert und ein kleiner Überschuß von Sulfochlorid vorhanden ist. Dazu braucht man bei einer Temperatur von 10–15° etwas mehr als die Hälfte der äquimolaren Menge Benzolsulfochlorid, etwa 16 g für 100 ccm 10-prozentige, wäßrige Trimethylaminlösung, die in ihrer Hauptmenge durch gebildete Salzsäure und Benzolsulfosäure neutralisiert wird. Setzt man zu der angesäuerten Lösung, nachdem sie durch Ausschütteln mit Äther vom Benzolsulfochlorid oder etwa vorhandenen Sulfamiden befreit ist, Platinchlorid-Lösung, so beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung des Phenylsulfuryl-ammonium-platinchlorids als hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Ein größerer Überschuß von verdünnter Salzsäure hindert die Fällung. Nach halbstündigem Stehen der Krystallisation in Eis wird das Platinsalz abfiltriert, wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert, um mitausgefallenes Trimethylamin-platinchlorid zu entfernen. Aus den gesamten Mutterlaugen kann nach mehrtägigem Stehen noch ein kleiner Teil des neuen Salzes gewonnen werden. Aus 100 g Trimethylamin, verarbeitet in Portionen zu 10 g, wurden so 13–15 g rohes Platinsalz und daraus 10–12 g umkrystallisiertes Salz gewonnen.

Bei Anwendung von festem Trimethylamin-hydrochlorid wird die Lösung von 5 g desselben in 15 ccm Wasser mit 9 g Benzolsulfochlorid und dann unter Kühlung mit kaltem Wasser tropfenweise mit Natronlauge versetzt und geschüttelt, bis das Benzolsulfochlorid gelöst ist. Sodann setzt man allmählich noch soviel Sulfochlorid hinzu, daß ein Überschuß davon vorhanden ist und die Lösung sauer reagiert. Nach dem Ausäthern erhält man mit Platinchlorid 0.5 g Sulfurylammonium-platinchlorid.

Für die Ausbeute ist die Beobachtung der Temperatur bei der Reaktion wesentlich: 10 g Trimethylamin gaben in 26-prozentiger Lösung bei 10° 0.66 g, bei 40° nur 0.42 g Platinsalz; die höhere Konzentration der Trimethylaminlösung ist für die Ausbeute nicht günstig. Wenn man die Lösung fraktioniert destilliert und die einzelnen Destillate unter denselben Bedingungen mit Benzolsulfochlorid umsetzt, so ergibt sich, daß kein Unterschied besteht zwischen den ersten und letzten Teilen der Trimethylamin-Destillation. Wenn auch die Reaktion nicht übermäßig empfindlich ist, so wird man sie doch zum Nachweis von Trimethylamin verwenden können: 5 ccm einer 0.8-prozentigen Lösung gaben 0.0022 g Platinsalz. Da die Dauer der Aufbewahrung der Trimethylamin-Lösung von Einfluß hätte sein können, so wurde eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung, doch ohne besonderen Erfolg, angestellt:

10 g Trimethylamin in 10-prozentiger Lösung lieferten nach 37-tägigem Aufbewahren der Lösung 1.44 g, nach 8 Tagen 1.40 g, nach 36 Stunden

1.52 g, sofort nach dem Einleiten des Gases in Wasser 1.38 g Platinsalz. Zu diesen Versuchen war das Trimethylamin aus Tetramethyl-ammoniumhydroxyd¹⁾ frisch bereitet worden.

**Benzolsulfochlorid und Trimethylamin in alkoholischer
bzw. alkoholisch-wäßriger Lösung.**

3 ccm 33-proz., absolut-alkoholische Lösung von Trimethylamin wurden mit 2 ccm Benzolsulfochlorid unter Kühlung versetzt und geschüttelt, danach mit 10 ccm Wasser verdünnt, ausgeäthert und mit Platinchlorid versetzt. Es bildeten sich beim Reiben mit dem Glasstabe nur reguläre, optisch-isotrope Krystalle. Als jedoch die alkoholische Lösung vor dem Zusatze des Säurechlorids mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, entstand mit Platinchlorid sofort eine Fällung, welche theils aus dem optisch-isotropen Trimethylamin-platinchlorid, theils aus Krystallen des optisch-anisotropen Sulfurylammonium-platinchlorids bestand.

Aus der alkoholischen Mutterlauge läßt sich Benzolsulfosäure-äthylester (farbloses Öl²⁾, Sdp. 156° bei 15 mm Druck) abscheiden. Daß bei dem Versuch ohne Wasserzusatz gar kein quartäres Salz gebildet wird, liegt an der unter dem Einfluß des Trimethylamins sehr rasch verlaufenden Umsetzung des Benzolsulfochlorids mit dem Alkohol. Mit Gemischen von Alkohol und Wasser übersteigt die Ausbeute an Platinsalz beträchtlich die in wäßriger Lösung ohne Alkohol erhaltenen Mengen, vielleicht weil der Alkohol die Löslichkeit des Benzolsulfochlorids in der Trimethylamin-Mischung erhöht und die Zersetzung der Base in der alkalischen Flüssigkeit erschwert. Folgende Versuchsreihe veranschaulicht die Wirkung des Alkohol-Zusatzes auf die Bildung des neuen quartären Salzes:

10 g Trimethylamin in 10-prozentiger Lösung (Temperatur 10–15°)

von absolutem Alkohol	und Wasser	Platinsalz
ccm	ccm	g
100	—	0
80	20	2.0
60	40	3.1
37	63	2.25
—	100	1.2

Als bestes Darstellungsverfahren des Platinsalzes kann Folgendes dienen: Man verdünnt je 30 ccm wäßrige, käufliche, 33-prozentige Trimethylaminlösung (8.9 g Amin) mit 53 ccm Alkohol und 6 ccm Wasser auf etwa

¹⁾ E. Schmidt, A. 267, 259 [1892].

²⁾ Hübner, A. 223, 237; Krafft und Roos, B. 25, 2258 [1892].

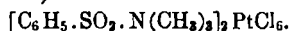
10-prozentige Lösung, kühlt mit Eis und läßt bei 8–10° unter Umschütteln 19 g Benzolsulfochlorid bis zur neutralen Reaktion der Mischung zutropfen. Nach Zusatz von 90 ccm Wasser und 10 ccm doppeltnormaler Salzsäure, nach Abscheidung des öligen Esters und Klärung der milchigen Lösung durch Filtrieren, gibt man 10-prozentige Platinchlorid-Lösung zu, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit bleibend gelb gefärbt erscheint. Der Niederschlag des Platinsalzes wird nach 12-stündigem Stehen abfiltriert, mit kaltem Wasser und zuletzt mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Ausbeute 3.3–3.8 g im Exsiccator getrocknetes Platinsalz.

Auch Benzolsulfobromid läßt sich auf diese Weise mit Trimethylamin verbinden.

Phenylsulfuryl-trimethyl-ammonium-platinchlorid.

Das Chloroplatinat der Base bildet doppeltbrechende Täfelchen oder kleine, tafelige Prismen, die sich oft zu sägeförmigen Wachstumsformen vereinigen. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, so daß das Wasser beim Auswaschen des Salzes farblos abläuft. In heißem Wasser löst es sich unter geringer Zersetzung etwas leichter. In Alkohol und andren gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es nicht löslich.

Beim Erhitzen auf 100–110° verliert das lufttrockne Salz nur 0.3–0.4 % Wasser; es enthält also kein Krystallwasser. Die Ergebnisse der etwa 30 Analysen sind in den folgenden Zahlen zusammengefaßt¹⁾:



Ber. Pt 24.1, C 26.7, H 3.5, N 3.5, S 7.9, Cl 26.4.

Gef. » 22.5–23.3, » 27.7–27.9, » 3.9–4.2, » 3.4–3.5, » 7.2, » 25.2.

Bei längerem Erhitzen auf 150° zersetzt sich das Platinsalz; bei mäßig raschem Erhitzen liegt der Schmelz- und Zersetzungspunkt bei 215–220° (Aufschäumen).

¹⁾ Einzelheiten der Analysen sind in der Dissertation von Otto Nolte (Halle a. S. 1912) beschrieben worden. Besonders auffallend ist der zu niedere Wert der Platinbestimmungen, die teils auf trockenem, teils auf nassem Wege ausgeführt wurden. Die Schwierigkeiten, die der Schwefelbestimmung von Derivaten der Benzolsulfosäure eigen sind, haben sich am besten durch Schmelzen der Substanz mit Ätznatron und Salpeter auf hohe Temperatur überwinden lassen; vergl. Hans Meyer und Schlegel, M. 34, 568 [1913]. Bei den Analysen nach Pearson (Norton und Westenhoff, Am. 10, 130 [1888]) mit Salpetersäure und Kaliumchlorat stellte sich heraus, daß die reine Salpetersäure des Handels, spez. Gewicht 1.5, Schwefelverbindungen enthält, die selbst nach dem Erhitzen der Säure im Rohr bis auf 250° nicht mit Chlorbarium nachweisbar sind. 30 ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1.5) gaben nach dem Erhitzen mit Kaliumchlorat 0.072 g Bariumsulfat.

In reinem Zustande entwickelt eine Probe des Sulfuryl-ammonium-Platinchlorids beim Übergießen mit kalter verdünnter Natronlauge kein Trimethylamin; nach 5—10 Minuten wird indessen Trimethylamin-Geruch infolge beginnender Zersetzung der Base wahrnehmbar¹⁾.

Die wäßrige Lösung des Platinsalzes reagiert neutral und reduziert nicht Kaliumpermanganat-Lösung. Langsame Entfärbung erfolgt bei Zusatz von sodaalkalischer Permanganatlösung²⁾. Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden nicht reduziert.

Durch längeres Kochen der wäßrigen Lösung wird das Platin-Salz teilweise zersetzt. In kaltem Wasser (18°) ist es so unlöslich, daß das Waschwasser beim Waschen und Filtrieren nicht einmal schwach gelblich gefärbt abläuft. Erwärmt man aber das Salz (2.74 g) mit Wasser (390 ccm) zum Zwecke des Umkrystallisierens auf 90°, bringt es zur Auflösung und durch Abkühlen wieder zur Abscheidung (erhalten 1.70 g), so erhält man eine gelb gefärbte Mutterlauge. Aus ihr krystallisiert bei mehrtägigem Stehen noch etwas Platinsalz (0.10 g) aus, doch bleibt das Filtrat gelb gefärbt. Man könnte nun meinen, der fehlende Teil des quartären Salzes sei zerfallen in Trimethylammonium-platinchlorid und Benzolsulfosäure; dampft man aber das gelbe Filtrat bei 40° und 15 mm Druck ein, so bleiben beim Aufnehmen des Rückstandes mit kaltem Wasser (30 ccm) noch beträchtliche Mengen unzersetzten Salzes (0.49 g) ungelöst. Da alle Versuche, das quartäre Salz aus Trimethylamin und freier Benzolsulfosäure aufzubauen, vergeblich waren, so kann daraus der zuletzt abgeschiedene Teil des unzersetzten Salzes sich nicht beim Eindampfen gebildet haben, sondern er muß in irgend einer Form in der ursprünglichen gelben Mutterlauge bereits enthalten gewesen sein. Bei der Auflösung mit viel heißem Wasser zerfällt das Platinchlorid-Komplexsalz, indem es zum Teil den Charakter eines Doppelsalzes annimmt, wahrscheinlich in Platinchlorid und Phenylsulfuryl-trimethylammonium-chlorid, das in Wasser leicht löslich ist; nach dem Eindampfen findet eine Wiedervereinigung zum Komplex- bzw. Doppelsalz statt. Von der Gesamtmenge des angewandten Salzes fehlt schließlich etwa der 6. Teil (0.45 g). Nach der Probe mit Natronlauge enthält die letzte Mutterlauge der Krystallisation unzweifelhaft Trimethylamin-hydrochlorid, welches mit verdünnter, kalter Natronlauge sofort freies Trimethylamin gibt. Außer der Addendendissoziation des Komplexsalzes in die Einzelsalze erfolgt demnach auch ein Zerfall des quartären zum tertiären Salz unter Abspaltung von Benzolsulfosäure.

Die Doppelbrechung der substituierten Ammoniumchloroplatinate steht, wie bekannt, im Zusammenhang mit der mehr oder weniger symmetrischen Gestalt des substituierten Ammoniums. Das Sulfurylammonium-Platinchlorid paßt sehr gut in die Reihe hinein:

¹⁾ Über den Nachweis von Trimethylamin vergl. B. 43, 2738 [1910].

²⁾ Vergl. A. 345, 251.

Platinchlorid-ammonium: NH_4	opt.-isotrop
Monomethyl-ammonium: $\text{CH}_3.\text{NH}_3$	» -anisotrop
Dimethyl-ammonium: $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$	» -anisotrop
Trimethyl-ammonium: $(\text{CH}_3)_3\text{NH}$	» -isotrop
Tetramethyl-ammonium: $(\text{CH}_3)_4\text{N}$	» -isotrop
Phenyl-trimethyl-ammonium: $\text{C}_6\text{H}_5.(\text{CH}_3)_3\text{N}$	» -anisotrop
Phenylsulfuryl-trimethyl-ammonium: $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2.(\text{CH}_3)_3\text{N}$	» -anisotrop

Trimethylamin und Benzolsulfochlorid in Abwesenheit von Wasser und Alkohol.

Eine absolut-ätherische Lösung von Trimethylamin und überschüssigem Benzolsulfochlorid wurde nach einigen Minuten mit verdünnter Salzsäure versetzt und geschüttelt. Nach dem Abtrennen des Äthers von der wäßrigen Lösung ergab diese mit Platinchlorid kein Sulfurylammoniumsalz. Ebenso ergab eine absolut benzolische Trimethylaminlösung bei der gleichen Behandlung nur reguläre, optisch-isotrope Krystalle von Trimethylamin-platinchlorid.

Leitet man in mit Eis gekühltes Benzolsulfochlorid trocknes Trimethylamingas ein, so bildet sich eine weiße, krystallinische Masse, welche kein Sulfurylammoniumsalz enthält. Die Masse, die Benzolsulfochlorid im Überschuß enthielt, wurde im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 100° erhitzt und nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure und Äther geschüttelt. Der letztere Versuch wurde wiederholt, die Masse jedoch bis auf 150° erhitzt. Nach dem Abtrennen der ätherischen Benzolsulfochloridlösung ergab die Prüfung der salzsauren Lösung mit Platinchlorid kein Sulfurylammoniumsalz.

Was für eine Reaktion statthat, wenn die Agenzien unter Ausschluß von Alkohol und Wasser zusammentreffen, ist noch unaufgeklärt. Die weiße Krystallmasse aus absolut-ätherischer Lösung ist nicht einheitlich; sie zeigt nach der Auflösung in Wasser die Reaktionen eines Gemisches von benzolsulfosaurem und salzsaurem Trimethylamin; sie enthielt etwa 20 % mit Silbernitratlösung fällbares Chlor.

Spaltung des Phenylsulfuryl-ammonium-Platinchlorids mit Natronlauge.

Beim Schütteln von 0.1—0.3 g Platinsalz und 10 ccm $^{2/1}$ -n. Natronlauge sind nach etwa einer halben Stunde die ersten Spuren von Trimethylamin durch Nebelbildung mit verdünnter Essigsäure und durch Geruch nachzuweisen; nach $3\frac{1}{2}$ Stdn. ist die überstehende Flüssigkeit gelb gefärbt und riecht stark nach Trimethylamin; nach 4 Stdn. hat sich der größte Teil des gelben Salzes schwarz gefärbt und nach 10 Stdn. ist das Salz vollständig zersetzt.

Das beim Kochen mit Natronlauge in Freiheit gesetzte Trimethylamin wurde in Salzsäure ($^{1/10}$ -n.) aufgefangen und mit Barytwasser unter Anwendung von Methylrot als Indicator titriert. Die letzten Reste Trimethylamin lassen

sich selbst nach einstündigem Kochen unter Durchleiten von Wasserdampf schwer in die Vorlage treiben. Die gefundenen Zahlen sind vielleicht infolge dieses Verhaltens und auch wegen der Reduktion des Platinchlorids etwas zu niedrig.

Ber. $N(CH_3)_3$ 14.6. Gef. $N(CH_3)_3$ 13.3, 13.7.

Wir haben dann eine Menge von 2.0 g Platinsalz der Destillation mit Natronlauge unterworfen. Das destillierende Amin wurde in Salzsäure aufgefangen, mit Platinchlorid eingedampft und aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Es krystallisierten 1.05 g (theor. 1.3 g) reguläres, optisch-isotropes Trimethylamin-platinchlorid, bei 110° getrocknet.

$[N(CH_3)_3H]_2PtCl_6$. Ber. Pt 36.9. Gef. Pt 36.9, 36.8, 37.1, 37.1.

Die im Kolben verbliebene Lösung wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd neutralisiert und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der gepulverte Rückstand ergab nach dem Auskochen mit absolutem Alkohol 1.0 g alkohollösliches benzolsulfosaures Natrium (theor. 0.9 g); aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_6H_5SO_3Na$. Ber. Na 12.8, S 17.7.

Gef. » 13.0, » 16.4.

Umwandlung des Platinsalzes in das Chlorid des Phenylsulfuryl-trimethyl-ammoniums.

Leitet man in die Suspension von 5 g Platinsalz in 350 ccm Wasser (oder auch Alkohol) bei $50-60^\circ$ während 8 Stdn. Schwefelwasserstoff ein, so erhält man eine farblose Lösung des Chlorids der Base. Diese Lösung kann man ohne wesentliche Zersetzung im Wasserbade zur Trockne dampfen, doch ist es besser, das Eindampfen der wäßrigen Lösung im Vakuum bei $50-60^\circ$ vorzunehmen und allzulanges Erhitzen des trocknen Salzes zu vermeiden. Der noch Platin enthaltende blättrige Salzurückstand wird mit absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösung nach dem Filtrieren mit absolutem Äther vermischt. Das Chlorid krystallisiert in langen, tafelförmigen, parallel verwachsenen, weißen, optisch anisotropen Prismen aus, die ein völlig einheitliches Aussehen haben und nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator nicht zerfließlich sind; in Wasser leicht löslich; Schmelz- und Zersetzungspunkt gegen 185° ; Ausbeute 2.3 g reines Salz; bleibt bei 90° gewichtskonstant.

$C_6H_5SO_2N(CH_3)_3Cl$.

Ber. C 45.8, H 6.0, S 13.6,

Gef. » 44.9, 45.2, 45.7, » 5.9, 6.4, 6.4, » 13.9, 12.0, 13.3, 14.1,

Ber. N 5.9, Cl 15.0.

Gef. » 6.5, 6.0, » 14.8, 14.7, 15.0, 13.3.

Die wäßrige Lösung des Chlorids reagiert neutral und liefert mit Platinchlorid das schwer lösliche Chloroplatinat, das bei 217° schmilzt und sich zersetzt. Das Chlor ist mit Silbernitrat fällbar.

Wenn man die wäßrige Lösung des quartären Chlorids unter Eiskühlung mit Stickstofftrioxyd sättigt, die Lösung einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen läßt, so bleibt das quartäre Ammonium unverändert. Auf Zusatz von wäßriger Pikrinsäurelösung zu der mit salpetriger Säure behandelten Lösung entsteht ein gelber Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren auf Grund von Schmp. (137°) und Analysen identisch ist mit dem unten angeführten Pikrat.

Über das Verhalten der wäßrigen Lösung des Phenylsulfuryl-ammoniumhydroxyds.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Chlorids unter Eiskühlung mit Silberoxyd, so entsteht, falls man nach dem Umschütteln sofort filtriert, die alkalische Lösung der freien, quartären Base. Doch wird alsbald auch Trimethylamin bemerkbar. Versucht man dieses durch einen kohlen säure-freien Luftstrom zu entfernen, so wird der Geruch nach Trimethylamin zunächst stärker, nach einigen Stunden aber ist er verschwunden und eine Lösung von neutraler Reaktion hinterbleibt. Dampft man diese Lösung ein, so erhält man einen krystallinischen Rückstand von benzolsulfosaurem Phenylsulfuryl-trimethylammonium.

Zur Reinigung wurde das Salz aus alkoholischer Lösung mit Äther gefällt und im Exsiccator getrocknet.

$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Ber. S 17.9. Gef. S 17.3, 17.8.

Daß das sulfosaure Salz das unveränderte quartäre Sulfurylammonium enthält, folgt aus seinem Verhalten gegen Platinchlorid: man gewinnt damit das ursprüngliche Sulfuryl-ammonium-Platinchlorid.

Läßt man die wäßrige Lösung der freien Base mit überschüssigem Silberoxyd einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, so wird das Silberoxyd unter Spiegelbildung reduziert infolge der Einwirkung von Trimethylamin auf Silberoxyd.

Beständiger als die Lösung der freien Base ist die Lösung des Sulfurylammonium-Carbonats, die man beim Schütteln der Lösung des Chlorids mit Silbercarbonat darstellen kann. Die Carbonatlösung reagiert alkalisch, wie die Lösung eines Alkalicarbonats, und hält sich 10–20 Minuten ohne nach Trimethylamin zu riechen.

Phenylsulfuryl-trimethyl-ammonium-Goldchlorid fällt als krystallinischer Niederschlag aus bei Zusatz von Goldchlorid-Lösung zur wäßrigen Lösung des Sulfurylammoniumchlorids.

Es bildet nach dem Umkrystallisieren aus warmem Wasser gelbe, doppelbrechende Nadeln; Schmp. 194–200°. In Wasser scheint es noch schwerer

löslich zu sein als das Platinsalz, in anderen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Zur Analyse wurde es aus heißem Wasser umkrystallisiert und bei 110° getrocknet.

$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot AuCl_4$. Ber. Au 36.6, C 20.0, H 2.6, N 2.6, Cl 26.3.
Gef. » 35.5 » 20.9, » 2.8, » 2.6, » 25.3.

Das Pikrat

wurde dargestellt aus der Chloridlösung und konzentrierter, wäßriger Pikrinsäurelösung. Es entsteht als krypto-krystalline Fällung und krystallisiert nach dem Lösen in heißem Wasser in schönen, gelben, anisotropen Tafeln und sternartigen Gebilden; Schmelzpunkt etwa 137°.

$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Ber. C 42.1, H 3.8, N 13.1, S 7.5.
Gef. » 41.9, » 4.2, » 12.8, 12.8¹⁾, » 6.8.

Mit überschüssiger Pikrinsäure hat das Pikrat unter Umständen die Fähigkeit, unter heißem Wasser zu einem Öl zusammen zu schmelzen, das in der Kälte krystallinisch erstarrt. Beim Abdunsten der alkoholischen Lösung der Mischung krystallisiert daraus das Pikrat aus.

Das Bichromat bildet sich als krystalliner Niederschlag aus der konzentrierten Lösung des Chlorids und kalt gesättigter Kaliumbichromatlösung. Es bildet orangefarbene Krystalle, welche doppelbrechend sind und sich beim Erhitzen bei etwa 202° zersetzen.

$[C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_3]_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 16.9, N 4.5, C 35.0, H 4.5.
Gef. » 16.7, » 4.5, » 34.8 » 5.0.

Mit Kaliumchromatlösung gab das Chlorid gelbe Krystalle des Chromats.

Das Perchlorat wurde aus dem Chlorid und 20-prozentiger, wäßriger Überchlorsäurelösung hergestellt. Es krystallisiert in weißen, doppelbrechenden Nadeln; Schmelzpunkt gegen 145°.

$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot ClO_4$. Ber. Cl 11.8. Gef. Cl 12.0.

Das Zinnchloridsalz entsteht aus Chloridlösung und konzentrierter Zinnchloridlösung. Es krystallisiert aus verdünnter Salzsäure in weißen Nadeln und zersetzt sich bei ungefähr 245°. Durch Kochen mit Wasser wird es unter Abscheidung von Zinndioxydhydrat zerlegt.

$[C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_3]_2SnCl_6$. Ber. Sn 16.3. Gef. Sn 16.1, 16.2, 16.2.

Das Thallchloridsalz, aus dem Chlorid und einer 5-prozentigen Lösung von Thallchlorid in Salzsäure hergestellt, krystallisiert in schönen, weißen, doppelbrechenden Nadeln. Zur Thalliumbestimmung wurde das Salz mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Jodkalium und Weingeist versetzt. Nach 24-stündigem Stehen wurde abfiltriert, mit wäßrigem Alkohol gewaschen und das Thalliumjodür bei 105° getrocknet.

$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot TiCl_4$. Ber. Ti 37.2. Gef. Ti 37.4.

¹⁾ Pikrat aus dem mit salpetriger Säure behandelten Sulfurylammiumchlorid.

p-Tolylsulfuryl-trimethyl-ammonium-Platinchlorid.

In 33-prozentige, wäßrige Trimethylaminlösung trägt man unter Kühlung so lange feingepulvertes *p*-Toluol-sulfochlorid unter Umschütteln ein, bis die Lösung schwach sauer reagiert. Das überschüssige Toluolsulfochlorid wird durch Schütteln mit Äther entfernt und die wäßrige Lösung mit Platinchlorid versetzt. Man filtriert den sofort entstehenden gelben Niederschlag des Chloroplatinats nach einstündigem Stehen der Lösung in Eis ab.

Aus heißem Wasser umkrystallisiert, besteht das neue Salz aus optisch-anisotropen Blättchen und Spießen, die oft baumartig verzweigt sind. Zur Analyse wurde das lufttrockne Salz bei 110° getrocknet, wobei es kaum an Gewicht abnahm; es enthält also kein Kristallwasser.

$[C_7H_7.SO_2.N(CH_3)_3]_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.3, C 28.7, H 3.9, Cl 25.4, S 7.7.
Gef. » 22.1, 22.3, » 29.1, » 4.4, » 24.2, » 7.5.

Das Platinsalz wurde in wäßriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt und durch Zusatz von konzentrierter Kaliumdichromatlösung zur eingedampften Chloridlösung in das Bichromat des Tolylsulfuryl-trimethyl-ammoniums verwandelt. Dieses bildet doppelbrechende orangerote Tafeln; es zersetzt sich beim Erhitzen gegen 195°. Eine Chrombestimmung ergab: 15.7 % Cr, während sich Cr = 16.1 % für $[C_7H_7.SO_2.N(CH_3)_3]_2Cr_2O_7$ berechnet.

α -Naphthylsulfuryl-trimethyl-ammonium-Platinchlorid.

Man trägt feingepulvertes α -Naphthalin-sulfochlorid in 33-prozentige Trimethylaminlösung unter Kühlung ein, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist, und schüttelt nach Zusatz von ein wenig Salzsäure mit Äther aus. Es entsteht dann mit Platinchlorid eine geringe Menge (0.4 g aus 10 g Naphthalinsulfochlorid) eines gelben, kryptokrystallinen Niederschlags, welcher nach dem Umlösen nicht gut krystallisiert ausfiel. Eine Schwefelbestimmung ergab 7.2 % S; berechnet 7.1 % S für $[C_{10}H_7.SO_2.N(CH_3)_3]_2PtCl_6$.

β -Naphthylsulfuryl-trimethyl-ammonium-Platinchlorid.

β -Naphthalin-sulfochlorid wurde feingepulvert unter Schütteln in Trimethylaminlösung eingetragen. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern entstand mit Platinchlorid eine gelbe, kryptokrystalline Fällung (0.2 g aus 10 g Naphthalin-sulfochlorid), welche auch nach dem Umlösen aus heißem Wasser nicht deutlich krystallinisch ausfiel. Die Schwefelbestimmung des bei 110° getrockneten Körpers ergab 7.0 % S, berechnet 7.1 %.