

600. Joseph Obermeyer: Ueber das Methylmercaptan und einige seiner Derivate.

[Auszug aus der Inaugural-Dissertation, Berlin 1887.]

(Eingegangen am 26. October.)

Gregory¹⁾ stellte 1835 das Methylmercaptan dar nach der Methode, welche von Liebig²⁾ für die Darstellung des Aethylmercaptans angegeben worden war. Kalilauge vom spec. Gewicht 1.28—1.3 wurde mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigt und mit einer Lösung von methylschwefelsaurem Kalk auf dem Wasserbade destillirt. Das resultirende Product gab, über rothes Quecksilberoxyd geleitet, ein weisses Quecksilbermercaptid, mit Bleisalzlösung gelbes Bleimercaptid.

Bevor ich auf das Studium der Derivate dieses Mercaptans näher einging, stellte ich einige Versuche an, um zu sehen, ob dasselbe nicht vortheilhafter auf anderem Wege dargestellt werden könnte.

Pinner³⁾ erhielt beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in ein Gemisch von absolutem Alkohol und Rhodanäthyl, und Stehenlassen des gesättigten Gemisches über gebranntem Kalk, eine weisse, krystallinische, fettglänzende Substanz, welche er als identisch mit dem von Salomon⁴⁾ durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Carbonylsulfäthylchlorid, $\text{COCl} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$ gewonnenen, bei 102° schmelzenden Product, und als isomer dem Xanthogenamid erkannte. Dieses Thiourethan von der Formel $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ spaltete sich beim Erhitzen im Rohr auf 150° glatt in Cyanursäure und Mercaptan, und Pinner sprach damals die Vermuthung aus, dass diese Bildungsweise eine Darstellungsweise sein könnte. Es war von Interesse zu sehen, ob dies in der Methylreihe der Fall sei.

25g Rhodanmethyl wurden mit 50 ccm absolutem Alkohol gemischt und in dasselbe, zuerst in der Kälte, sodann auf dem Wasserbade, trocknes Salzsäuregas eingeleitet, bis dicke weisse Nebel entwichen. Die Flüssigkeit wurde dann von der ausgeschiedenen kleinen Menge Salmiak abfiltrirt und über gebrannten Kalk gestellt. Nach zwölfstündigem Stehen war ein Brei von fettig aussehenden Krystallen entstanden, welche unter 100° schmolzen. Dieselben wurden im Rohr 3—4 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich ein Gas, welches den charakteristischen Geruch von Mercaptan hatte und

¹⁾ Gregory, Ann. Chem. Pharm. XV, 239.

²⁾ Liebig, Ann. Chem. Pharm. XI, 14.

³⁾ Pinner, diese Berichte XIV, 1083.

⁴⁾ Salomon, Journ. für prakt. Chem. (2), VII, 252.

ammoniakalisches Bleipapier gelb färbte. Die grosse Masse der Krystalle schien jedoch unverändert. Beim Erhitzen auf 180 bis 190° scheint die Spaltung vor sich zu gehen. Es entsteht eine Flüssigkeit, welche durch die Wärme der Hand überdestillirt werden kann und alle Eigenschaften eines Mercaptans besitzt. Die im Rohr befindlichen Krystalle zeigen die Reactionen der Cyanursäure. Die Spaltung verläuft also genau so wie in der Aethylreihe. Die geringe Ausbeute von weniger als ein Gramm Mercaptan aus 25 g Rhodanmethyl verhinderte die Anwendung dieser Methode zur Herstellung desselben.

Vor kurzer Zeit erhielt A. W. Hofmann¹⁾ bei der Behandlung von Sulfocyanursäuremethyläther mit Ammoniak neben Melamin Methylmercaptan. Ich habe desshalb seine schönen Versuche wiederholt, um zu sehen, ob das Mercaptan dabei in genügender Menge entsteht, um die Methode als Darstellungsmethode zu benutzen. Mit ein Paar Tropfen Salzsäure versetztes Methylsulfocyanid wurde 6—7 Stunden lang im Rohr auf 180—190° erhitzt und der durch Waschen mit warmem Alkohol vom Senföl befreite, dann im Vacuum destillirte rohe Sulfocyanursäuremethyläther mit dem gleichen Gewicht wässerigen 40 pCt. Ammoniaks 3—4 Stunden lang auf 160—170° erhitzt. Es entsteht so ein von allen Verunreinigungen freies Mercaptan. Ich erhielt bei verschiedenen Versuchen aus 100 g Methylsulfocyanid Ausbeuten, welche zwischen 10 bis 12 g Mercaptan variierten. Jedoch steht der Anwendung der Methode zur Darstellung des Mercaptans die Dauer der Operation und der Verlust an Substanz durch Explosion der Ammoniakröhren im Wege. Wo es aber darauf ankam, ein absolut reines Mercaptan anzuwenden, stellte ich es nach dieser Methode dar.

Die Reaction zwischen Jodmethyl und Kaliumsulfhydrat eignet sich wenig zur Herstellung dieses ersten Mercaptans, da der niedrige Siedepunkt des Jodmethyls eine erhebliche Herabsetzung der Ausbeute bedingt. Ich kehrte deshalb zu der ursprünglichen Darstellungsweise zurück, indem ich an Stelle des methylschwefelsauren Kalks das Kaliumsalz anwandte.

Eine concentrirte Lösung derselben wurde in einer Retorte mit aufwärts steigendem Kühler mit der theoretischen Menge einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfhydrat übergossen. In der Kälte trat keine Reaction ein. Jedoch schon unter 100° fängt eine plötzliche stürmische Gasentwicklung an, indem gleichzeitig der Mercaptangeruch auftritt. Bei vorsichtigem Erwärmen gelingt es, die Reaction ohne stürmische Entwicklung einzuleiten und zu Ende zu führen. Der Geruch des Mercaptans bleibt, selbst bei ruhiger Gasentwicklung und bei Anwendung eines kräftigen Kältegemisches zur Condensation

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2758.

des bei 21° siedenden Mercaptans. Das so erhaltene Product enthält noch erhebliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Da mir zur Ausführung meiner Versuche das Bleimercaptid als Ausgangsmaterial dienen sollte, empfahl es sich, die Scheidung durch partielle Fällung mittelst Bleiacetat zu bewerkstelligen.

Bei der Condensation des Mercaptans bildeten sich meistens an den Wänden farblose Krystalle, welche sich in dem Mercaptan nicht auflösten, aber verschwanden, wenn das zugeschmolzene Rohr Zimmer-temperatur annahm. Es sind diese Krystalle jedenfalls denjenigen homolog, welchen Claesson¹⁾ die Formel $C_2H_5SH + 18H_2O$ zuschreibt. Beim raschen Verdunsten des Mercaptans am Glasstab erstarrt dasselbe ebenfalls.

Gregory erwähnt wohl in seiner Abhandlung das Quecksilber- und das Bleimercaptid, hat aber von keinem eine Analyse ausgeführt. Es war von Interesse, analytische Zahlen zu besitzen.

Beim Ueberleiten des Mercaptans über gelbes oder rothes Quecksilberoxyd entsteht eine heftige Reaction, welche über die Bildung des Mercaptids hinausgeht, was an dem Auftreten von Quecksilberkugelchen erkannt werden kann. Das Mercaptid wurde dargestellt, indem man zu in Alkohol gelöstem Mercaptan in kleinen Mengen feinzerriebenes Quecksilberoxyd zusetzte, die Flasche verstopfte und nach jedem Zusatz einige Zeit stehen liess. Nach etwa einer Woche war der Geruch des Mercaptans fast verschwunden, und neu zugesetztes Quecksilberoxyd veränderte sich nicht mehr. Es hatte sich eine beträchtliche Menge einer weissen Substanz gebildet. Dieselbe wurde aus gewöhnlichem Alkohol, in welchem sie sich äusserst schwer löst, umkrystallisirt. Sie zersetzte sich schon bei 100°, musste deshalb für die Analyse »in vacuo« über Schwefelsäure getrocknet werden.

| | |
|------------------------|------------|
| Ber. für $Hg(SCH_3)_2$ | Gefunden |
| Hg 68.03 | 68.21 pCt. |

Das Bleimercaptid fällt sofort beim Einleiten der Mercaptans in Bleiacetatlösung als gelber Niederschlag aus. Es wird auf dem Filter gesammelt und wie das Quecksilbermercaptid getrocknet.

| | |
|------------------------|------------|
| Ber. für $Pb(SCH_3)_2$ | Gefunden |
| Pb 68.77 | 68.66 pCt. |

Thioessigsäuremethyläther.

Im Jahre 1875 fand Cahours²⁾, dass Acetylbromid und Methylsulfid beim längeren Erhitzen im Rohr auf 100° neben Trimethylsulfidbromid, Thiocessigsäuremethyläther lieferten.

¹⁾ Claesson, Journ. für prakt. Chemie (2) XV, 193.

²⁾ Cahours, Compt. rend. 80, 1317; Compt. rend. 81, 1163.

Derselbe Körper wurde später von Wallach und Bleibtreu¹⁾ bei Behandlung von Methylisothiacetanilid mit wässriger Salzsäure erhalten.

Nach Cahours liegt der Siedepunkt zwischen 62—68°, nach den letzteren Forschern zwischen 95—96°. Um festzustellen, welcher der beiden Siedepunkte dem reinen Thioessigsäuremethyläther zukommt, stellte ich denselben nach einer dritten Methode dar.

Zu einem geringen Ueberschuss von abgekühltem Acetylchlorid wurden nach und nach 15 g Bleimethylmercaptid zugesetzt. Es fand eine äusserst kräftige Einwirkung statt, indem die gelbe Farbe des Mercaptids in eine weisse überging. Das überschüssige Acetylchlorid wurde mit Wasser zerstört, und der als leichtes Oel abgeschiedene Aether über Chlorcalcium getrocknet. Es siedete dann bei 95 bis 96°. Die analytischen Zahlen bewiesen, dass es der erwartete Aether war.

| | Ber. für C_3H_5SO | Gefunden |
|---|---------------------|------------|
| C | 40.00 | 39.75 pCt. |
| H | 6.66 | 6.92 » |
| S | 35.55 | 35.60 » |

Die Dampfdichtebestimmung nach der Meyer'schen Methode ergab 44.06, berechnet 45.00.

Da Cahours von seiner Flüssigkeit keine Analysen ausgeführt hat, und überhaupt nur die Vermuthung ausspricht, dieselbe könne Thioessigsäuremethyläther sein (*ce dernier ne serait autre que l'éthér-thiacetométhylque*), war es nicht unwahrscheinlich, dass der bei 62—68° siedende Körper nur ein unreines Product war, und dass sich aus demselben, bei Anwendung von grösseren Quantitäten, als sie Cahours zur Verfügung hatte, eine höher siedende Fraction gewinnen lassen würde. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt.

40 g Methylsulfid wurden mit dem gleichen Gewicht Acetylbromid nach der Cahours'schen Vorschrift 12 Stunden lang auf 100° erhitzt, und die Flüssigkeit dann von den entstandenen Krystallen abgegossen, mit Wasser behandelt, abgehoben und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation gingen 9.5 g unter 50° über; 4.5 g zwischen 50—105°. Aus dem letzteren konnte nach nochmaligem Auswaschen mit Ammoniakwasser in der That eine Fraction gewonnen werden, welche zwischen 95—97° siedete, und deren Analyse ungefähr auf den Thioessigsäuremethyläther stimmt.

| | Ber. für C_3H_5SO | Gefunden |
|---|---------------------|------------|
| C | 40.00 | 38.86 pCt. |
| H | 6.66 | 6.42 » |

¹⁾ Wallach und Bleibtreu, diese Berichte XII, 1062.

Es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass der von Cahours beschriebene Körper eine Mischung des Aethers mit Methyljodid, Essigsäure und Bromwasserstoffsäure war.

Thiopropionsäuremethyläther.

Dieser Körper bildet sich analog dem Thioessigsäureäther, wenn man zu abgekühltem Propionylchlorid Bleimercaptid zusetzt und das überschüssige Chlorid mit Wasser zerstört. Es stellt eine farblose, widerlich riechende Flüssigkeit dar, welche nach dem Trocknen mit Chlorcalcium zwischen 119—120° siedete. Die Analyse ergab:

| | Ber. für C_4H_8SO | Gefunden |
|---|---------------------|------------|
| C | 46.15 | 45.67 pCt. |
| H | 7.69 | 7.94 „ |
| S | 30.77 | 31.16 „ |

Die Dampfdichte wurde im Anilindampfe ausgeführt.

| Berechnet | Gefunden |
|-----------|----------|
| 52.00 | 51.23 |

Thioisobuttersäuremethyläther.

Fügt man zu kaltgehaltenem Isobutyrylchlorid Bleimethylmercaptid, so erhält man wieder auf Zusatz von Wasser ein leichtes, widerlich, fast wie Buttersäure riechendes Oel, welches zwischen 140 und 144° siedet. Bei der Analyse wurden folgende, auf die Formel $C_4H_7O \cdot SCH_3$ stimmende Werthe gefunden.

| | Ber. für $C_5H_{10}SO$ | Gefunden |
|---|------------------------|------------|
| C | 50.85 | 50.38 pCt. |
| H | 8.47 | 8.45 „ |

Dampfdichte [im Anilindampfe]: Gefunden 57.48, berechnet 59.00.

α -Thiobenzoësäuremethyläther.

Benzoylchlorid und Bleimethylmercaptid reagiren erst beim Erwärmen unter Bildung einer schwärzlichen Masse, welche bei Zusatz von Wasser ein rothes Oel ausscheidet. Bei längerem Stehen erschien in diesem eine feste Substanz, die sich als Benzoësäure erwies. Das Oel wurde in Folge dessen zuerst mit Wasser, dann mit Kalilauge und schliesslich wieder mit Wasser gewaschen, bis es keine alkalische Reaction mehr zeigte. Mit Chlorcalcium getrocknet, siedete es alsdann zwischen 231 bis 232°. Die Analyse ergab folgende Resultate:

| | Ber. für C_8H_8SO | Gefunden |
|---|---------------------|------------|
| C | 63.15 | 62.83 pCt. |
| H | 5.2ä | 5.30 „ |
| S | 21.05 | 21.50 „ |

Methylisopropylsulfid.

Bleimethylmercaptid und Isopropyljodid einige Stunden im Rohr auf 100° erhitzt, gaben ein Product, das mit absolutem Aether ausgezogen wurde. Der Aether wurde verjagt und beim Erhitzen bis 140° ging eine wasserfreie, halogenfreie, sehr übelriechende Flüssigkeit über, deren Hauptmenge bei 110° siedete. Die Analysen lieferten jedoch keine auf die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ gut stimmenden Zahlen.

Der Körper wurde nun auf anderem Wege dargestellt. In einem Kolben wurde Natrium in mit absolutem Aether ziemlich stark verdünntem Isopropylmercaptan aufgelöst. Der Kolben wurde dann mit einem Rückflusskühler verbunden und nun mit kleinen Portionen Methyljodid versetzt. Schon in der Kälte trat eine heftige Reaction ein. Nachdem die letzte Portion der berechneten Menge Jodmethyl zugesetzt worden war, wurde eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit wurde alsdann von dem Jodnatrium abfiltrirt. Beim Stehen über Nacht hatte sich eine kleine Menge eines schweren Oels ausgeschieden. Dieses wurde von der ätherischen Lösung getrennt, und letztere alsdann zur Vertreibung des Aethers auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Trocknen wurde der neue Körper fractionirt. Die Hauptmenge desselben ging unter 100° über; alsdann stieg das Thermometer rasch bis über 150° , während eine geringe Menge einer klaren Flüssigkeit überging. Dieselbe wurde dem aus der ätherischen Lösung ausgeschiedenen Oel beigelegt. Von dem unter 100° übergangenen Product siedete der grösste Theil zwischen $93-95^{\circ}$. Die Analysen stimmen auf die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$.

| | Ber. für $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 53.33 | 52.93 pCt. |
| H | 11.11 | 11.15 „ |
| S | 35.55 | 35.20 „ |

Die Dampfdichtebestimmung ergab 45.02, berechnet 45.00.

Von dem über 150° siedenden Nebenproduct war zu wenig erhalten worden, um eine genaue Siedepunktsbestimmung auszuführen. Eine Verbrennung lieferte Zahlen, welche darauf hindeuten, dass der Körper Isopropylbisulfid ist.

| | Ber. für $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}_2$ | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 48.00 | 47.30 pCt. |
| H | 9.33 | 8.74 „ |

Das Isopropylbisulfid siedet bei $174.5^{\circ 1)}$ und ist hier vermuthlich durch Oxydation des Mercaptans entstanden.

¹⁾ Spring und Legros, diese Berichte XV, 1940.

Methylamylsulfid.

25 g Amyljodid wurden mit einem kleinen Ueberschuss von Bleimethylmercaptid einige Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt. Da sich beim Ausziehen mit Aether die neue Substanz als noch jodhaltig erwies, wurde sie zur Reinigung nochmals mit Mercaptid auf 140 bis 150° erhitzt. Beim nunmehrigen Ausziehen mit Aether und Verdunsten des Letzteren wurde eine äusserst schlecht riechende, wasserhelle Flüssigkeit erhalten, welche bei 174° siedete.

Die Analyse ergab:

| Ber. für $\text{CH}_2\text{S} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$ | | Gefunden | |
|--|-------|----------|-----------|
| | | I. | II. |
| C | 61.01 | 64.56 | 64.75 pCt |
| H | 12.86 | 12.36 | 12.44 » |

In der Amylreihe entsteht also ebensowenig wie in der Propylreihe bei der Einwirkung der Jodverbindung auf Bleimethylmercaptid ein reines Reactionsproduct. Es wurde desshalb der Versuch angestellt, ob dasselbe nicht zu erhalten wäre durch die Einwirkung von Jodmethyl auf ein Amylmercaptid. Natriumamylmercaptid wurde desshalb am Rückflusskühler mit Methyljodid behandelt, wie es in der Propylreihe geschehen war. Aus dem Reactionsproduct wurde das Methylamylsulfid mit Wasser als Oel abgeschieden, in Aether aufgenommen und der Aether verdunstet. Bei der Destillation des getrockneten Oeles wurden zwei Fractionen erhalten, wovon die erste zwischen 135°—145° siedete, die zweite zwischen 240°—250°. Beim Stehen wurde die klare erste Fraction trübe durch Ausscheidung einer geringen Menge eines Oels. Beim Trennen der beiden und mehrmaliger Destillation des niedrigsiedenden Oeles, wobei der Siedepunkt stets niedriger gefunden wurde, trat immer wieder dieselbe Erscheinung ein. Nach etwa zwölfstündigem Stehen war das klare Destillat trübe geworden; nach längerem Stehen hatte sich am Ende eine beträchtliche Menge eines gelben Oels am Boden des Gefässes angesammelt. Nachdem die beiden Flüssigkeiten nochmals getrennt worden waren, wurde die grössere Menge einer erneuten Destillation unterworfen und siedete nun zwischen 134° und 138°, wobei die Hauptmenge zwischen 136°—128° überging.

Die Analyse zeigte, dass der Körper das gesuchte Sulfid sei.

| Ber. für $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{matrix} > \text{S}$ | | Gefunden | | |
|--|-------|----------|-------|---------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 61.01 | 61.23 | 61.32 | — pCt, |
| H | 11.86 | 12.22 | 11.64 | — » |
| S | 27.12 | — | — | 26.77 » |

Die Dampfdichtebestimmung im Anilindampf ergab:

| Berechnet | Gefunden |
|-----------|------------|
| 59.00 | 58.58 pCt. |

Das beim Stehen ausgeschiedene Oel wurde zur Fraction II gegeben, und der Siedepunkt wieder zwischen 240° — 250° gefunden. Eine Schwefelbestimmung lieferte Zahlen, welche auf das bei 250° siedende Isoamyldisulfid¹⁾ stimmten.

| | |
|-----------------------------|------------|
| Ber. für $(C_5H_{11})_2S_2$ | Gefunden |
| S 31.06 | 31.83 pCt. |

Methylallylsulfid.

25 g Bleimethylmercaptid wurden mit der berechneten Menge Allylmonobromid und etwas Aether 2—3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das entstandene, noch bromhaltige Product wurde durch nochmaliges Einschliessen mit Bleimercaptid gereinigt, und so schliesslich eine klare furchtbar durchdringend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 91° — 93° erhalten.

Die Analyse stimmte auf die Formel des Methylallylsulfids.

| | |
|------------------------|------------|
| Ber. für $C_3H_5CH_2S$ | Gefunden |
| C 54.54 | 55.08 pCt. |
| H 9.09 | 9.48 » |

Die Bestimmung der Dampfdichte ergab statt 44.00 43.36

Einwirkung von Tribromallyl auf Bleimethylmercaptid.

25 g Tribromallyl wurden mit einem Ueberschuss von Bleimethylmercaptid und etwas Aether mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt. Da hierbei das Mercaptid augenscheinlich nur theilweise zersetzt wurde, wurde das Rohr weitere 5 Stunden lang auf 150° erhitzt.

Beim Verdunsten des Aethers der vom Bromblei abfiltrirten Flüssigkeit wurde ein gelbes Oel erhalten, welches behufs Reinigung nochmals mit Bleimercaptid eingeschlossen wurde. Auch hierbei wurde es nicht bromfrei erhalten. Der Reinigung durch Destillation widersteht es jedoch, da es sich zwischen 120° — 130° zersetzt, indem eine tiefdunkle Flüssigkeit übergeht, aus welcher sich beim längeren Stehen eine schwarze Substanz ausscheidet. Es wurde deshalb das unreine Product der Analyse unterworfen. Die dabei erhaltenen Zahlen stimmen annähernd auf einen bromhaltigen Körper der Formel $CHBr = CH \cdot CH_2SCH_3$, dessen Analoges in der Sauerstoffreihe von Henry²⁾ dargestellt worden ist, durch Destillation des Bibromürs des Methylallyloxyds über festem Natriumhydroxyd.

| | | | |
|------------------------------|----------|-------|---------|
| Ber. für $C_3H_4BrCH_2SCH_3$ | Gefunden | | |
| | I. | II. | III. |
| C 28.74 | 25.50 | — | — pCt. |
| H 4.19 | 4.64 | — | — » |
| S 47.90 | — | 49.33 | — » |
| Br 19.16 | — | — | 19.96 » |

¹⁾ Diese Berichte XV, 1940.

²⁾ Henry, diese Berichte V, 455.

Entspricht dem Körper die oben erwähnte Formel, so muss derselbe mit Leichtigkeit zwei Atome Brom addiren.

3.2 g des Körpers wurden in Chloroform gelöst und dann allmählich unter Abkühlung Brom zugefügt, bis eine bleibende Färbung eintrat. Hierzu waren 3.1 g Brom und zwei Atome erforderlich. Es wurde dabei eine geringe Entwicklung von Bromwasserstoffsäure bemerkt. Die klare Flüssigkeit wurde dann in eine Schaalē gegossen und über Nacht an der Luft stehen gelassen. Es hinterblieb ein Oel, welches mit einer wässrigen Schicht bedeckt war. Diese wurde durch sorgfältiges Absaugen mit Fließpapier entfernt, und das Oel einige Tage über Schwefelsäure und festes Kalihydrat gestellt. Die Brombestimmung ergab: 77.83 pCt. Brom statt 73.39 pCt.

Dass bei der Analyse des ursprünglichen Körpers die Zahlen für den Kohlenstoff und für das Brom, und bei derjenigen des Additionsproductes die des Broms so abweichend gefunden wurden von denjenigen, welche sich aus den Formeln ergeben, kann bei der Unreinheit der zur Analyse angewandten Körper nicht sehr verwundern. Doch sind sie wohl exact genug, um die Zusammensetzung des Körpers, den man demnach als ein Methylmonobromallylsulfid aufzufassen hat, ausser allem Zweifel festzustellen.

Methylbenzylsulfid.

Erhitzt man Benzylchlorid mit einem Ueberschuss von Bleimethylmercaptid einige Stunden lang im Rohr auf 100°, so hinterlässt der ätherische Auszug des Reactionsproductes beim Verdunsten eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von meerrettigähnlichem Geruch, deren grösster Theil zwischen 190°—210° als wasserhelle Flüssigkeit überdestillirt. Es hinterbleibt eine kleine Menge einer schmutzigen Masse. Bei nochmaliger Destillation ging die Hauptmenge bei 195°—198° über.

| Ber. für $\begin{smallmatrix} \text{C} & \text{H}_3 \\ \text{C}_7 & \text{H}_7 \end{smallmatrix} > \text{S}$ | | Gefunden | |
|--|-------|----------|---------|
| | | I. | II. |
| C | 69.56 | 69.20 | — pCt. |
| H | 7.24 | 7.40 | — „ |
| S | 23.19 | — | 23.11 „ |

Methylphenylsulfid (Sulfanisol).

Das Sulfanisol wurde erhalten beim 3stündigen Erhitzen von Bleithiophenol mit Jodmethyl auf 100°, Ausziehen des Reactionsproductes mit Aether und Verdampfen des letzteren. Es stellt eine wasserhelle, wie Gasolin riechende Flüssigkeit dar, und besitzt den Siedepunkt 187—188°.

| Ber. für $\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C} & \text{H}_3 \end{smallmatrix} > \text{S}$ | | Gefunden |
|---|-------|------------|
| C | 67.74 | 68.04 pCt. |
| H | 6.45 | 6.61 „ |

Thioresorcindimethyläther.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde das benzolsulfonsaure Natrium nach der von Barth und Senhofer¹⁾ angegebenen Vorschrift in das benzoldisulfonsaure Natrium verwandelt, dieses mittelst Phosphorpentachlorid in das Chlorid übergeführt, und das Chlorid mit Zinn und Salzsäure zu dem Thioresorcin reducirt.²⁾ Das orangefarbene Bleisalz desselben wurde sodann zwei bis drei Stunden mit einer ätherischen Lösung von Jodmethyl auf 100° erhitzt. Der neue Aether wurde im Wasserdampfströme abdestillirt und aus der wässerigen Lösung durch Schütteln mit Aether ausgezogen; er stellt sich nach dem Verdunsten des Aethers und Trocknen über Chlorcalcium als eine ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch dar, die bei 278° unter Zurücklassung einer Spur einer dunklen Substanz siedet.

Die Analyse ergab Werthe, welche auf die Formel des Thioresorcindimethyläthers stimmen:

| Ber. für $C_6H_4(SCH_3)_2$ | Gefunden |
|----------------------------|------------|
| C 56.47 | 56.62 pCt. |
| H 5.88 | 5.70 » |

Methyldiphenylsulfid.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieses Körpers diente das Diphenyl, aus welchem nach den Angaben von Engelhardt und Latschinow³⁾ die Monosulfosäure dargestellt wurde.

Das Kaliumsalz derselben wurde nach Gabriel und Deutsch⁴⁾ successive in das Sulfochlorid und das Sulfohydrat, respective dessen Bleiverbindung übergeführt. Letzteres geht beim Erhitzen im Rohr mit einer ätherischen Lösung von Methyljodid mit Leichtigkeit in den Diphenylmonosulfohydratmethyläther über, welcher mit heissem Alkohol ausgezogen beim Erkalten als weisse, flockige, aus äusserst feinen Nadeln bestehende Masse ausfällt. Nach einmaliger Umkrystallisation besitzt er den constanten Schmelzpunkt 107—108° und liefert bei der Verbrennung folgende Werthe:

| Ber. für $\begin{matrix} CH_3 \\ C_{12}H_9 \end{matrix} > S$ | Gefunden |
|--|------------|
| C 78.00 | 78.98 pCt. |
| H 6.00 | 6.45 » |

¹⁾ Barth und Senhofer, diese Berichte VIII, 1478.

²⁾ Pazschke, Journ. für praktische Chemie [2] II, 418.

³⁾ Engelhardt und Latschinow, Zeitschr. für Chem. 1871, 260.

⁴⁾ Gabriel und Deutsch, Diese Berichte XIII, 386.

Diphenyldisulphydratdimethyläther.

Löst man das Diphenyl in überschüssiger, heisser, concentrirter Schwefelsäure auf, so entsteht die Diphenyldisulfonsäure¹⁾, welche auf ganz analoge Weise wie die Monosulfonsäure in das Sulphydrat übergeführt werden kann²⁾.

Das Bleimercaptid wird mit einer Lösung der berechneten Menge Methyljodid in Aether im Rohr 2 Stunden lang auf 100° erhitzt. Aus dem Reactionsproduct wird der neue Aether mit heissem Alkohol ausgezogen und krystallisirt aus demselben in glitzernden, hellgelblichen Blättchen vom Schmelzpunkt 185—186°, welchen derselbe auch bei der Umkrystallisation beibehält. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

| Berechnet für $C_{14}H_{14}S_2$ | | Gefunden |
|---------------------------------|-------|------------|
| C | 68.29 | 68.16 pCt. |
| H | 5.69 | 5.81 » |

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass die Schwefelbestimmungen nach Carius, selbst bei langem Erhitzen auf 250°, immer zu niedrige Zahlen lieferten. Zufriedenstellende Zahlen erhielt ich bei Anwendung der von A. W. Hofmann anlässlich seiner Untersuchung über die Phosphine empfohlenen Methode. Ich erhitzte die Substanz mit rauchender Salpetersäure im Rohr eine Stunde lang auf eine beliebige Temperatur. Dann sättigte ich den Röhreninhalt mit Natriumcarbonat, verdampfte zur Trockniss und schmolz den Rückstand in einer Platinschale. Die Schmelzmasse wurde dann in salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst und die Schwefelsäure in üblicher Weise gefällt.

601. C. Fahlberg: Ira Remsen's Protectionstheorie und die Sulfinide.

(Eingegangen am 4. October.)

Wenngleich ich es bislang unterlassen habe, auf die Angriffe des Hrn. Ira Remsen, die zunächst im American Chemical Journal, August 1886, sodann in der New-York Times, Februar 1887, erschienen, zu antworten, so veranlasst mich doch der letzte Angriff unter der Ueberschrift »über die Sulfinide« im Heft 13 der Berichte, das Wort zur Abwehr zu ergreifen.

¹⁾ Engelhardt und Latschinow, Zeitschr. für Chem. 1871, 260.

²⁾ Gabriel und Deutsch, Diese Berichte XIII, 386.