

**Aethylester der  $\alpha_1 = \alpha_2$ -Bromnaphtalinsulfonsäure.**

Der Aethylester aus dem Silbersalze mit Aethyljodid erhalten, krystallisirte in wohl ausgebildeten Krystallen, die in Alkohol, Chloroform, Aether und Benzol leicht löslich sind. Schmelzpunkt  $51^\circ$ .

**Analyse:**

- I. 0.2569 g ergaben bei Verbrennung mit Bleichromat 0.4329 g Kohlensäure und 0.0892 g Wasser.  
 II. 0.335 g ergaben 0.1986 g Bromsilber.  
 III. 0.2629 g ergaben 0.1925 g Baryumsulfat.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	45.96	—	—	45.71 pCt.
H	3.87	—	—	3.49 „
Br	—	25.22	—	25.40 „
S	—	—	10.07	10.16 „

Upsala. Universitätslaboratorium im December 1887.

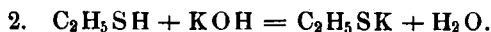
**705. Peter Klason: Ueber Darstellung von Sulfhydraten und Sulfiden des Methans und Aethans.**

(Eingegangen am 21. December.)

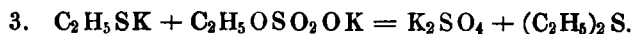
Die generellen Methoden für Darstellung von Alkylsulfhydraten und Alkylsulfiden sind wie bekannt die Einwirkung von Alkalisulfhydraten und Alkalisulfiden auf ätherschwefelsaure Salzen oder Alkylhaloide. Die Reaction zwischen Kaliumsulfhydrat und ätherschwefelsaurem Kali findet zweifellos nach folgender Formel statt:



Ist nun in dem Reactionsgemisch ein freies Alkali vorhanden, so wird das gebildete Aethylsulfhydrat nicht frei, sondern verbindet sich mit dem Alkali unter Austritt von Wasser nach der Formel



Das in dieser Weise entstandene Metallmercaptid wirkt, wie ich früher gezeigt habe<sup>1)</sup>, sehr leicht auf ätherschwefelsaure Salze nach der Formel:



<sup>1)</sup> Journ. pr. Chem. [2], 4, 412.

Die Einwirkung von Alkalisulfid auf ein ätherschwefelsaures Salz verläuft demnach in zwei Phasen:

1.  $K_2S + C_2H_5OSO_2OK = C_2H_5SK + K_2SO_4$ ,
2.  $C_2H_5SK + C_2H_5OSO_2OK = (C_2H_5)_2S + K_2SO_4$ .

Da nun bei der Destillation von Kaliumsulfhydrat mit ätherschwefelsauren Salzen das entstehende und aus der Flüssigkeit austretende Alkylsulfhydrat wie jedes indifferente Gas Schwefelwasserstoff mit sich führt, so wird der Gehalt des Reaktionsgemisches an einfachem Kaliumsulfid mit der Dauer der Destillation grösser und grösser und somit der Gehalt des Destillates an Alkylsulfid auch grösser. Die Erfahrung hat auch bestätigt, dass bei Darstellung von Alkylsulfhydraten nach der erwähnten Methode das Destillat immer auch einfache Alkylsulfide enthält und zwar die letzten Theilen mehr als die ersten.

Um somit der Entstehung von einfachen Alkylsulfiden möglichst zu entgehen, ist es zweckmässig, entweder während der Destillation Schwefelwasserstoff einzuleiten oder noch besser Kaliumsulfhydrat in grossem Ueberschusse anzuwenden. Alkalisulfhydrate und Alkylsulfhydrate üben nämlich keine Einwirkung auf einander aus wie besondere Versuche gelehrt haben. Auch ist das Alkylsulfhydrat in dem Alkalisulfhydrat nicht löslich. Die Vollständigkeit der Reaction ist auch grösser je mehr Metallsulfhydrat vorhanden ist.

Es hat sich weiter gezeigt, dass, je concentrirter die Lösungen sind, die Reaction bei desto niedriger Temperatur und in desto kürzerer Zeit verläuft.

Die beste Methode zur Darstellung von Alkylsulfhydraten ist somit ätherschwefelsaure Salze (Natron- oder Kalksalze) in concentrirter Lösung mit einem grossen Ueberschuss einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfhydrat zu destilliren.

Bei Darstellung von einfachen Alkylsulfiden wird genau in derselben Weise verfahren, nur dass das Alkali nicht mehr als zur Hälfte mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird. Auch hier ist ein Ueberschuss von Alkalisulfid geboten. Das Destillat enthält dann keine Spur von Alkylsulfhydrat.

#### Methylsulfhydrat.

Methylsulfhydrat ist eigentlich nur bekannt von einer älteren Mittheilung von Gregory <sup>1)</sup>. Zwar haben in neuerer Zeit Mittheilungen über Methylsulfhydrat als Zersetzungsproduct organischer Verbindungen stattgefunden. Es scheint aber, dass es dabei nur qualitativ nachgewiesen ist.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 15, 239.

Nach Gregory ist Methylsulphydrat ein Oel vom Siedepunkt  $21^{\circ}$  und in seinen Eigenschaften dem Aethylsulphydrat ähnlich.

Da es immer wünschenswerth ist, das einfachste Glied einer ganzen Körperreihe genau kennen zu lernen, habe ich diese Verbindung und einige seiner Verbindungen in reiner Form dargestellt. Aus dieser Untersuchung, die allerdings grössere Unannehmlichkeiten und Schwierigkeiten mit sich trug, als ich anfangs dachte, ging zunächst hervor, dass Gregory nur ein mit Methylsulphydrat verunreinigtes Methylsulfid in den Händen hatte. Er giebt nämlich, wie oben erwähnt, den Siedepunkt zu  $21^{\circ}$  an, während er in Wirklichkeit bei  $6^{\circ}$  liegt und somit bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas ist.

Methylsulphydrat wird am zweckmässigsten in folgender Weise dargestellt:  $\frac{1}{2}$  L abs. Methylalkohol wird in der Weise mit 750 ccm conc. engl. Schwefelsäure (besser noch engl. Schwefelsäure und Nordh. Vitriolöl zu gleichen Theilen) gemischt, dass der Methylalkohol in einem feinen Strahl in die Säure einfliesst. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit Eis verdünnt und in eine Lösung von  $2\frac{3}{4}$  kg krystallisirter Soda unter Umrührung eingegossen. Die Lösung, welche schwach alkalisch sein muss, wird stark concentrirt. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil des Glaubersalzes aus. Die Mutterlauge enthält das methylätherschwefelsaure Natron und wird noch einmal concentrirt. 500 g Kalihydrat wird in 1 L Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff wohl gesättigt. Die gemischten Lösungen werden in einem Kolben mit Ableitungsrohr im Wasserbade erwärmt. Bei  $30^{\circ}$  fängt die Reaction an und geht mit grosser Schnelligkeit zu Ende.

Man leitet die entwickelten Gase erst durch eine geräumige Waschflasche, welche eine conc. Lösung von 50 g Kalihydrat enthält, um den grössten Theil des zugleich entwickelten Schwefelwasserstoffes zu beseitigen. Die Dämpfe werden nun in eine Lösung von 350 g Kalihydrat in ihrem doppelten Gewichte Wassers geleitet. Diese Lösung verschluckt vollständig das Methylsulphydrat, während das zugleich gebildete Methylsulfid als darin unlöslich auf der Oberfläche schwimmt oder verdunstet. Die in der Lösung vorhandenen kleinen Mengen von Schwefelwasserstoff werden durch Zusatz einer Lösung von essigsäurem Blei entfernt, so lange ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei entsteht. Aus der in dieser Weise erhaltenen Lösung von Methylsulphydrat in Kalilauge wird das Sulphydrat durch Eintropfen von conc. Salzsäure oder Einleiten von Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt und durch ein Kältegemisch condensirt. Nachdem es durch geglühte Potasche entwässert worden ist, wird es durch fractionirte Destillation von noch darin enthaltenen kleinen Mengen Methylsulfids getrennt.  $\frac{1}{2}$  L Methylalkohol giebt etwa 200 g Methylsulphydrat und 40 g Methylsulfid.

In condensirtem Zustande ist Methylsulphydrat eine farblose, dünnflüssige und ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr abscheulichem, faulem Weisskohl sehr ähnlichen Geruche. Methylsulphydrat siedet bei  $5.8^{\circ}$  bei 752 mm Barometerdruck. Schon sehr geringe Mengen Methylsulfid erhöhen den Siedepunkt beträchtlich<sup>1)</sup>. Mit Wasser bildet Methylsulphydrat ein krystallisirtes Hydrat, dessen Zersetzungstemperatur weit höher liegt als der Siedepunkt des Sulphydrates.

Werden die Siedepunkte der bekannten normalen Sulphydrate mit einander verglichen, so zeigt es sich, dass für jedes eintretende  $\text{CH}_2$  der Siedepunkt um etwa  $30^{\circ}$  erhöht wird.

Methylsulphydrat, Sdp.	$5.8^{\circ}$	Diff.	$30.4^{\circ}$
Aethylsulphydrat, »	$36.2^{\circ}$	»	$30.8^{\circ}$
Propylsulphydrat, »	$67.0^{\circ}$	»	$30.0^{\circ}$
Butylsulphydrat, »	$97.0^{\circ}$	»	$30.0^{\circ}$

Zur weiteren Charakterisirung des Methylsulphydrates sind folgende Verbindungen dargestellt und analysirt worden:

Quecksilbermethylmercaptid,  $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Hg}$ .

Methylsulphydrat wirkt mit grosser Heftigkeit auf Quecksilberoxyd. Die gebildete Verbindung ist aber schwierig in dieser Weise rein zu erhalten, da sie in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist. Am einfachsten und zugleich in reinem Zustande wird diese Verbindung erhalten durch Einleiten von Methylsulphydrat in eine Lösung von Quecksilbercyanid in Wasser, wobei sie in Form mikroskopischer viereckiger Prismen ausfällt. Methylthioquecksilber ist sowohl in Methyl- wie Aethylalkohol beinahe unlöslich. Methylthioquecksilber schmilzt unter Zersetzung bei  $175^{\circ}$ . Mit Quecksilberchlorid giebt Methylsulphydrat einen feinkörnigen Niederschlag von Methylthioquecksilberchlorid,  $\text{CH}_3\text{SHgCl}$ . Methylthioquecksilber geht bei Behandlung mit Salzsäure in dieselbe Verbindung über.

Bleimethylmercaptid,  $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Pb}$ .

Diese Verbindung wird als sehr schöner krystallinischer, aus mikroskopischen Tafeln bestehender Niederschlag erhalten, wenn Methyl-

<sup>1)</sup> Kürzlich hat in »Diesen Berichten« Obermeyer (Seite 2918) Untersuchungen von Methylsulphydrat veröffentlicht. Er stellte das Mercaptan in verschiedener Weise dar. Ein »absolut reines Mercaptan« erhielt er durch Erhitzen von Methylthiocyanurat mit Ammoniak, der grösste Theil wurde aber durch Destillation von methylätherschwefelsaurem Kalium mit der berechneten Menge von Kaliumsulphydrat erhalten. Er hat den Siedepunkt von Gregory  $21^{\circ}$  auch gefunden. Wenn man nicht Kaliumsulphydrat im Ueberschuss nimmt, wird ein Product erhalten, das zur Hälfte oder mehr aus Methylsulfid besteht. Die Trennung dieser Verbindung von dem Sulphydrat ist, der niedrigen Siedepunkte wegen, sehr schwierig.

sulphydrat durch eine Lösung von essigsaurem Blei geleitet wird. Beim Erhitzen zerfällt sie in Methylsulfid und Schwefelblei. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird die Verbindung leicht zersetzt. In feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, wird sie allmählich in Methylsulphydrat und Bleioxydhydrat zersetzt. Gegen Licht ist die Verbindung empfindlich und wird davon geschwärzt.

#### Wismuthmethylmercaptid, $(\text{CH}_3\text{S})_3\text{Bi}$ .

Diese Verbindung krystallisirt in mikroskopischen gelben Nadeln. Man erhält sie durch Einleiten von Methylsulphydrat in eine gemischte Lösung von Wismuthchlorid und essigsaures Natron. Die Verbindung wird von Salzsäure und Schwefelsäure leicht zersetzt, beim Erhitzen zerfällt sie in Wismuthsulfid und Methylsulfid und ist gegen Licht empfindlich.

#### Silbermethylmercaptid, $\text{CH}_3\text{SAg}$ .

Wird eine verdünnte Lösung von Silbernitrat mit essigsaurem Natron versetzt und nachher Methylsulphydrat eingeleitet, so erhält man diese Verbindung als schön gelben krystallinischen Niederschlag. Von Salzsäure wird sie in Silberchlorid und Methylsulphydrat übergeführt, scheint aber kaum von Schwefelsäure afficirt zu werden. In der Hitze zerfällt die Verbindung in Silbersulfid und Methylsulfid und ist gegen Licht empfindlich.

#### Darstellung von Aethylsulphydrat.

Die Vorschriften, welche ich früher (Journ. für prakt. Chem. [2] 15) für die Darstellung des Aethylsulhydrates gegeben habe, sind zum Theil weniger zweckmässig als folgende. 1 L abs. Alkohol wird allmählich zu einem Gemisch von 500 ccm conc. engl. Schwefelsäure und 500 ccm Nordh. Vitriolöl gesetzt. Nach dem Erkalten wird mit Eis verdünnt und die Lösung nachher unter Umrühren in eine kalte Lösung von 4 kg krystallisirter Soda gegossen. Die nöthigenfalls durch Zusatz von mehr Soda schwach alkalische Lösung wird concentrirt bis sich auf der Oberfläche eine Salzkruste zeigt. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil des Glaubersalzes aus. Die Mutterlauge wird noch einmal concentrirt. 800 g Kalihydrat werden in dem doppelten Gewicht Wassers gelöst und mit Schwefelwasserstoff so lange gesättigt, bis die Lösung nach Umschütteln darnach riecht. Die beiden Lösungen werden in einer grossen Retorte mit Vorlage gemischt und die Destillation im Wasserbade vorgenommen. Das übergegangene Oel (etwa 400 g) wird von Schwefelwasserstoff durch Quecksilberoxyd befreit. Will man das zugleich entstandene Aethylsulfid entfernen, so wird es zweckmässig in concentrirter Kalilauge gelöst, wobei Aethylsulfid, als darin vollständig unlöslich, leicht

entfernt werden kann. Aus der Lösung wird das Sulfhydrat durch eine Säure oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt.

#### Kupferäthylmercaptid, $C_2H_5SCu$ .

Zeise, der Entdecker der Mercaptane, erwähnt, dass bei Einwirkung von Aethylsulfhydrat auf eine Lösung von Kupfersulfat das Kupfermercaptid als lichtgelber Niederschlag entsteht. In den Handbüchern ist diese Verbindung als  $Cu(SC_2H_5)_2$  aufgeführt. In Wirklichkeit hat es aber obenstehende Zusammensetzung. Die Reaction geschieht gemäss der Gleichung  $2CuSO_4 + 4C_2H_5SH = 2CuSC_2H_5 + C_2H_5S_2C_2H_5 + 2H_2SO_4$ . Man erhält die Verbindung leicht in reiner Form durch Behandlung der gemischten Lösungen von Kupfersulfat und essigsauerm Natron mit Aethylsulfhydrat. Diese wie ähnliche Verbindungen müssen mit mercaptanhaltigem Wasser gewaschen werden und im Vacuum getrocknet werden, da reines Wasser die meisten Mercaptide zum Theil zersetzt. Die Verbindung ist ein lichtgelbes amorphes Pulver, welches beim Erhitzen in Aethylsulfid und Kupfersulfür zersetzt wird.

In einem früheren Aufsatz über Aethylsulfhydrat (Journ. für prakt. Chem. [2] 15) habe ich irrthümlich angegeben, dass Zink- und Cadmium-Mercaptid nicht von Salzsäure zersetzt werden. Alle Metallmercaptide mit positivem Metall werden besonders von Salzsäure zersetzt in Metallchlorid und Aethylsulfhydrat. Beim Erhitzen ohne Zutritt von Luft zerfallen sie wahrscheinlich alle in Metallsulfid und Aethylsulfid. Die Gold-, Platin- und Quecksilberverbindungen machen anscheinend eine Ausnahme. Nach R. Otto (diese Berichte XIII, 1289) zerfällt Aethylthioquecksilber grösstentheils bei  $180-190^\circ$  in metallisches Quecksilber und Aethyldisulfid. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass auch hier primär dieselbe Zersetzung stattfindet, dass aber bei der hohen Temperatur das Aethylsulfid reducirend auf das Metallsulfid einwirkt und selbst in Bisulfid übergeht. In der erwähnten Abhandlung habe ich angegeben, dass Aethylthiopalladium beim Erhitzen in Palladium und Aethyldisulfid zerfällt. Der Rückstand ist aber Palladiumsubsulfür ( $Pd_2S$ ), was auch mit den Analysen besser übereinstimmt.

#### Darstellung von Methylsulfid.

Man stellt sich nach der oben angegebenen Methode aus  $\frac{1}{2}$  L abs. Methylalkohol eine concentrirte Lösung von methylätherschwefelsauerm Natron dar. 500 g Kalihydrat in 1 l Wasser werden darauf zur Hälfte mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die beiden Lösungen werden aus einer grossen Retorte mit gut gekühlter grosser Vorlage destillirt. Die Reaction fängt bei etwa  $30^\circ$  an und ist in wenigen Minuten beendigt. Das übergegangene Methylsulfid (etwa 150 g) ist

sogleich rein und völlig frei von Methylsulfhydrat. Die ganze Menge sott constant bei  $37.2^{\circ}$  bei 758 mm. Beckmann (Journ. für prakt. Chem. [2], 17, 453) giebt als Siedepunkt  $37.1-37.5^{\circ}$  bei 754.7 mm an..

#### Darstellung von Aethylsulfid.

Die Vorschriften sind genau dieselben wie für Darstellung des Aethylsulfhydrates, nur dass die Kalilauge nicht mehr als zur Hälfte mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird. Das Aethylsulfid wird fast in der berechneten Menge erhalten und sogleich vollständig rein und frei von Aethylsulfhydrat. Ich fand ebenso wie Beckmann den Siedepunkt bei  $91.9^{\circ}$  und nicht wie eine ältere Angabe lautet  $91^{\circ}$ .

#### Darstellung von Methyläthylsulfid.

250 ccm Methylalkohol wurden nach dem genannten Verfahren erst in methylschwefelsaures Natrium und dann in Methylsulfhydrat verwandelt. Diese Verbindung, in Kaliumhydrat wie angegeben gelöst, wurde mit aus 550 ccm Aethylalkohol dargestelltem äthylschwefelsauren Natrium destillirt. Die Reaction tritt bei gelinder Temperatur ein. Das übergegangene Oel wurde getrocknet und fractionirt. Es bestand nur aus Methyläthylsulfid, verunreinigt mit sehr geringen Mengen Methylsulfid. Methyläthylsulfid siedet bei normalem Druck constant bei  $66.9^{\circ}$ . Nach Krüger (Journ. für prakt. Chem. [2], 14, 206) siedet Methyläthylsulfid bei  $65-66^{\circ}$  und nach Beckmann (Journ. für prakt. Chem. [2], 17, 454) bei  $68^{\circ}$ . Mit den angegebenen Mengen wurden etwa 160 g Methyläthylsulfid erhalten. Genau denselben Siedepunkt hatte die Verbindung, welche durch Destillation von methylätherschwefelsaurem Natron mit einer Lösung von Aethylsulfhydrat in Kaliumhydrat erhalten wurde.

#### 706. Peter Klason: Ueber Alkylpolysulfide.

(Eingegangen am 21. December.)

In einem vor Kurzem erschienenen Aufsatz von R. Otto <sup>1)</sup> über Synthesen aromatischer Alkylpolysulfurete hat der Verfasser constatirt, dass bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf aromatische Sulfinsäuren bezw. Sulfonchloriden Polysulfurete entstehen. Er hat in der Weise Phenyl- und Tolyltetrasulfid dargestellt. Tolyltetrasulfid ist im Gegensatz zum ersteren krystallisirt und weit beständiger.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2089.