

sogleich rein und völlig frei von Methylsulfhydrat. Die ganze Menge sott constant bei 37.2° bei 758 mm. Beckmann (Journ. für prakt. Chem. [2], 17, 453) giebt als Siedepunkt 37.1—37.5° 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° und nicht wie eine ältere Angabe lautet 91°.

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°. Nach Krüger (Journ. für prakt. Chem. [2], 14, 206) siedet Methyläthylsulfid bei 65—66° und nach Beckmann (Journ. für prakt. Chem. [2], 17, 454) bei 68°. 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. Otto¹⁾ über Synthesen aromatischer Alkylpolysulfurete hat der Verfassér constatirt, dass bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf aromatische Sulfinsäuren bzw. Sulfonchloriden Polysulfurete entstehen. Er hat in der Weise Phenyl- und Tolyltetrasulfid dargestellt. Tolyltetrasulfid ist im Gegensatz zum ersteren krystallisiert und weit beständiger.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2089.

Vor mehreren Jahren hatte ich durch Einwirkung von Schwefelchlorid (S_2Cl_2) auf Aethylsulfhydrat einen Körper erhalten, welcher obwohl nicht unzersetzt flüchtig und nicht in fester Form zu erhalten, doch der glatten Reaction wegen von mir als Aethyltetrasulfid angesehen wurde. Da die wirkliche Individualität dieser Körper wohl sehr in Frage gestellt werden konnte, so habe ich vor einiger Zeit weitere diesbezügliche Versuche angestellt, die ich hier gelegentlich erwähnen will.

Zunächst wurde die Einwirkung von Schwefelchlorid auf Phenylsulfhydrat ausgeführt in der Hoffnung, hier einen krystallisirbaren Körper zu erhalten. Die Reaction verläuft auch hier energisch und glatt nach der Gleichung $2C_6H_5SH + S_2Cl_2 = (C_6H_5)_2S_4 + 2HCl$. Das Product war aber dieselbe unkrystallisirbare Substanz wie sie Otto erwähnt. Ich stellte daher Versuche in der Methylgruppe an. In 100 g Schwefelchlorid (S_2Cl_2) wurde die berechnete Menge von Methylsulfhydrat eingeleitet. Chlorwasserstoff entwickelt sich und wenn alles Sulfhydrat zur Wirkung gekommen ist, ist das Reactionsproduct frei von Chlor. Die Substanz konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Es wurde daher im Vacuum gelinde erhitzt. Schon bevor die Temperatur im Destillirkolben 90° erreicht hatte, fing ein hellgelbes Oel an überzudestilliren. Bei 100° ging eine bedeutende Menge davon über. Sobald die Destillation nachliess, wurde die Temperatur auf 120° gesteigert, wobei neue Mengen überdestillirten, ohne dass die Destillation bei dieser Temperatur zu Ende gebracht werden konnte. Das übergegangene Oel (etwa 45 g) war Methyltrisulfid. Der Rückstand in der Retorte wurde nun mit Wasserdämpfen destillirt, wobei neue Mengen Trisulfid mit den Dämpfen übergingen. Aus dem Rückstand in der Retorte krystallisierte allmählich Schwefel heraus.

Aus dem angestellten Versuch geht hervor, dass Methyltetrasulfid schon bei einer Temperatur unter 90° wenigstens theilweise in Methyltrisulfid und Schwefel dissociirt wird. Nun liegt der Siedepunkt des Methyltrisulfides bei demselben Vacuum bei 62° . Somit fängt die Dissociation bei einer Temperatur an, die wenig höher liegt als der Siedepunkt des Trisulfides. Eine Lösung von Schwefel in Methyltrisulfid muss somit bei der Destillation im Vacuum nahe dasselbe Verhalten zeigen wie Methyltetrasulfid. Man darf desshalb und in Anbetracht der wirklichen Existenz von Tolyltetrasulfid schliessen, dass hier wirklich eine chemische Verbindung vorliegt. Das wahrscheinlichste ist wohl, dass die flüssigen Tetrasulfide ein Gemisch sind von Tetrasulfid, Trisulfid und Schwefel. Für die wirkliche Existenzfähigkeit von Alkylpentasulfiden liegen noch keine endgültigen Gründe vor.

Nach Kenntnissnahme des Versuches von Otto habe ich auch das Tolyltetrasulfid durch Einwirkung von *p*-Tolylsulfhydrat auf

Schwefelchlorid dargestellt. Die Reaction ist sehr energisch. Nach einigen Stunden fängt die Krystallisation an und schreitet langsam fort. Durch Krystallisation aus Alkohol erhielt ich das Tetrasulfid als geruchlose Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 75° . Der Körper ist somit identisch mit dem von Otto erhaltenen und die angegebene Methode scheint somit für die Darstellung von Tetrasulfiden eine generelle zu sein.

Methyltrisulfid.

Methyltrisulfid, von Cahours¹⁾ zugleich mit Methyltrisulfid durch Destillation von methylätherschwefelsaurem Kalk mit Alkalipolysulfiden dargestellt, ist noch nicht in reinem Zustande erhalten. Das von mir wie oben erwähnt, erhaltene Präparat wurde zur völligen Reinigung wiederholt im Vacuum destillirt, wobei das Trisulfid bei 62° vollständig unzersetzt übergeht. Bei gewöhnlichem Druck siedet es mit geringer Zersetzung bei 170° . Methyltrisulfid ist ein schwach gelbes Öl von äusserst unangenehmem Geruch. Vol.-Gew. = 1.2162 bei 0° , 1.2059 bei 10° und 1.199 bei 17° alles mit Wasser von 0° verglichen.

707. Amé Pictet und L. Duparc: Ueber Pr-3-Aethylinol. (Eingegangen am 23. December.)

Eine der zahlreichen bis jetzt beobachteten Bildungsweisen des Chinaldins beruht bekanntlich auf der Condensation des Anilins mit Milchsäure. Kurz nach der Entdeckung des Chinaldins theilten O. Wallach und M. Wüsten²⁾ mit, dass diese Base mit guter Ausbeute erhalten werden kann, wenn man bei der Skraup'schen Synthese das Glycerin durch Milchsäure ersetzt. Die Wirkung der Milchsäure erklärten die Verfasser durch die Thatsache, dass sich unter dem Einfluss der Schwefelsäure Aldehyd aus derselben bilden kann.

Am Schluss der citirten Abhandlung geben Wallach und Wüsten an, dass sehr erhebliche Mengen von Chinaldin sich auch bilden, wenn man Anilin, Milchsäure und Chlorzink zusammen erhitzt, und stellen spätere Mittheilungen über diesen Gegenstand in Aussicht. Da seit 4 Jahren nichts mehr darüber publicirt worden ist, so glauben wir Folgendes mittheilen zu dürfen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 61, S. 92.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2007.