

232. J. Finckh: Ueber Geruchsverhältnisse der Alkylsulfide.
(Eingegangen am 1. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

V. Merz und W. Weith beobachteten vor geraumer Zeit (nach mündlicher Mittheilung), dass Amylsulfid (Isamylsulfid) beim Erhitzen mit pulverigem Kupfer auf circa 300° , scheinbar ohne eine erhebliche Zersetzung zu erfahren, seinen widerwärtigen Geruch verliert. Diese Beobachtung ist nicht weiter verfolgt worden.

Ich habe nun einige bezügliche Versuche mit dem Amyl- und im Anschlusse daran auch mit Aethyl- und Methylsulfid unternommen.

Amylsulfid. — Angewandt gewöhnliches, recht unangenehm riechendes Handelspräparat. Destillirte in der Hauptsache von 206 bis 215° , namentlich 210 — 213° (uncorr.)

Je 6 ccm der Verbindung wurden mit 15—20 g reinem trockenem Kupferpulver 6—8 Stunden auf 290 — 300° erhitzt. Kupfer schwarz geworden. Das Versuchsrohr öffnete sich unter nicht ganz unerheblichem Druck. Es entwich mit fahlgelber Flamme brennbares Gas. Ich habe die organische Substanz vom Kupfer abdestillirt. Letzteres roch widerwärtig.¹⁾ Das Destillat war schwach gelblich gefärbt. Neue Destillation brachte eine völlig farblose Flüssigkeit. Sie siedete noch ungefähr wie vor dem Erhitzen mit Kupfer. Dagegen war der ursprüngliche Geruch kaum zu erkennen bzw. ätherisch geworden.

Das obige Präparat ist noch ein- bis zweimal in der gleichen Weise mit Kupfer behandelt worden. Druck in den Versuchsröhren nunmehr null oder so gut als null. Auch hatte das Kupfer seine Farbe nur wenig geändert und zeigte, nachdem die organische Substanz abdestillirt worden war, kaum noch einen Geruch. Die übergegangene Flüssigkeit, wieder destillirt, siedete ganz überwiegend von 206 — 212° und bei erneuter Fractionirung 209 — 211° (uncorr.) Ihr Geruch hatte gar nichts Knoblauchartiges mehr, sondern war süsslich, übrigens angenehm ätherisch.

Die Analyse der Verbindung stimmte genügend auf Schwefel-
amyl, $(C_5H_{11})_2S$.

Ber. Procente: C 68.96, H 12.65, S 28.39.

Gef. » » 69.50, » 12.29, » 18.17.

Aethylsulfid. — Verwendet künstliche Verbindung. Sie besass den bekannten widerwärtigen Geruch. Siedete beinahe vollständig von 89 — 93° (Wasser 99°).

Verfahren in der Hauptsache wie beim Amylsulfid. Mengenverhältniss von Sulfid und Kupferpulver unverändert. Versuchsdauer und

¹⁾ Das mit Weingeist, dann mit Aether ausgekochte Kupfer erwies sich als ganz merklich schwefelhaltig geworden.

Temperatur: 6—8 Stunden und 260—280°. Kupfer schwarzroth bis schwarz resp. schwefelhaltig geworden. Beim Oeffnen der Versuchsröhren entwich etwas brennbares Gas. Das Destillat vom Kupfer, dem höchst unangenehm riechende Substanz anhing, zeigte bloss noch wenig den widrigen Geruch des Ausgangssulfids. Es siedete zu $\frac{1}{3}$ von 90—92.5°. Diese Fraction ist noch ein- bis zweimal, gleich wie oben, mit Kupfer behandelt worden. Druck meistens nicht vorhanden. Schwefelkupfer nur spurenweise gebildet.

Das neue Destillat (vom Kupfer) siedete fast complet zwischen 90—92.5°, hauptsächlich von 91—92°.

Sein Geruch erinnerte nun (nach dreimaligem Erhitzen mit Kupfer) nur noch sehr schwach beim ersten Anriechen an denjenigen des ursprünglichen Sulfids und glich darauf wohl am ehesten demjenigen des gewöhnlichen Aethers bei ziemlich starker Verdünnung.

Der Schwefelgehalt solcher Präparate bewies das Vorliegen von reinem Aethylsulfid, $(C_2H_5)_2S$.

Analyse: Ber. Procente: S 35.55.

Gef. » » 35.15, 35.44.

Methylsulfid. — Die Ausgangsverbindung destillirte fast gänzlich von 37—38.5°. Sie ist mit stark überschüssigem Kupferpulver auf 220—230°, 260—280° und schliesslich circa 300° erhitzt worden. Schwefelkupfer hatte sich nur wenig gebildet. Doch entstand bei der höheren Temperatur sehr merklich ein bläulich brennendes Gas. Das Methylsulfid, verlor seinen widerwärtigen Geruch bei diesem Erhitzen mit Kupfer mehr und mehr, aber nicht rückstandslos, noch übrigens schliesslich ätherisch und zugleich an Meerrettig erinnernd.

Siedepunkt von derartigem Präparat: 37.5—38°.

Schwefelgehalt gef. 51.33, ber. 51.61 pCt.

Die eben mitgetheilten Beobachtungen lassen schliessen, dass der den Schwefeläthern zugeschriebene widerwärtige Geruch nicht ihnen, sondern (ähnlich wie beim käuflichen Schwefelkohlenstoff) in kleiner Menge eingemischten fremden Stoffen zukommt, welche beim Erhitzen mit Kupferpulver zerstört werden oder aber sich an dasselbe hängen, worauf neues Kupferpulver (wenigstens auf Schwefeläthyl und Schwefelamyl) so gut wie nicht mehr einwirkt.

Selbstverständlich ist nun zu ermitteln, ob Quecksilber, pulveriges Silber oder eventuell andere Metalle, dann partielle Oxydationen oder überhaupt incomplete chemische Processe die widrigen Stoffe in den Schwefeläthern nicht rascher beseitigen, als gerade das Kupfer.

Versuche, erwähnte Riechstoffe den Alkylsulfiden mittels Olivenöl, Paraffin, Wachs u. dergl. unter nachfolgender Destillation zu entziehen, sind, wenigstens bis jetzt, erfolglos geblieben.

Noch sei erwähnt, dass Aethylmercaptan seinen abscheulichen Geruch beim Erhitzen mit Kupferpulver, wobei allerdings beträchtliche Zersetzung unterlief, in erheblichem Betrage einbüsste und in einem Fall (Präparat vom Siedepunkt 35—40°) schliesslich eher ätherartig roch.

Was von den Geruchsverhältnissen der Schwefeläther gesagt worden ist, trifft möglicher Weise auch zu für diejenigen der Schwefelalkohole.

Universität Zürich, I. chemisches Laboratorium, Ende Wintersemester 1893.

233. C. Paal und F. Kretschmer: Zur Kenntniss der Amidosulfonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 1. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Die Amidosulfonsäure ist durch die bequeme, von Raschig¹⁾ aufgefundene Darstellungsmethode, welche auf der Einwirkung von schwefliger Säure auf salzsaures Hydroxylamin beruht, eine leicht zugängliche Substanz geworden.

Ueber das Verhalten der Säure gegen organische Verbindungen liegen bis jetzt nur wenige Erfahrungen vor. F. Krafft und E. Bourgeois²⁾ studirten die Einwirkung einiger Alkohole und des Benzalchlorids auf Amidosulfonsäure. Sie fanden, dass erstere mit der Säure alkylschwefelsaure Ammonsalze bilden, während aus Benzalchlorid und Amidosulfonsäure die leicht zersetzliche Benzenylimidosulfonsäure entsteht.

Da es nicht ausgeschlossen schien, durch Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen zum Sulfamid³⁾, $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$, bezw. zu Substitutionsproducten desselben vom Typus $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ zu gelangen, so haben wir Versuche in dieser Richtung angestellt, welche jedoch ein anderes, allerdings nicht unerwartetes Resultat ergaben.

Beim Erhitzen der Amidosulfonsäure mit alkoholischem Ammoniak wurden nur amidosulfonsaures und äthylschwefelsaures Ammon erhalten. Nachdem wir auf diese Weise nicht zum gewünschten Ziele gelangten, hofften wir dasselbe bei Anwendung des noch unbekanntenen Aethylesters an Stelle der freien Amidosulfonsäure zu erreichen. Zur

¹⁾ Ann. d. Chem. 241, 161.

²⁾ Diese Berichte 25, 472.

³⁾ W. Traube, diese Berichte 25, 2472 und 26, 607.