

## Mitteilungen.

### 207. W. Strecker: Über die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Alkalipolysulfide.

(Eingegangen am 4. April 1908.)

Eine Publikation von Bruni und Borgo über Wasserstoffpersulfide<sup>1)</sup> veranlaßt mich, einige Versuche, die in anderem Zusammenhang veröffentlicht werden sollten, jetzt schon mitzuteilen. Die Resultate der genannten Forscher bezüglich der Reinigung des nach Rebs<sup>2)</sup> gewonnenen Wasserstoffpersulfids kann ich bestätigen. Bei einer großen Anzahl von Versuchen, das Präparat durch Destillation unter vermindertem Druck zu reinigen, trat stets, auch bei sehr geringen Drucken, Zersetzung ein. Ich habe deshalb versucht, durch Umsetzung der nach Rebs erhaltenen Alkalipolysulfide mit Dimethylsulfat beständigere Produkte zu erhalten, in denen der Wasserstoff durch die Methylgruppe ersetzt ist.

Dimethylsulfat reagiert mit den alkoholischen Lösungen der Alkalipolysulfide sehr lebhaft, und man erhält bei Verwendung von Natriumpentasulfid ein Öl, dessen Schwefelgehalt dem für die Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_5$  berechneten Werte ziemlich nahe kommt. Werden die Rohprodukte unter vermindertem Druck destilliert, so entsteht sowohl aus Präparaten, die vom Natriumpentasulfid ausgehend gewonnen wurden, wie aus denen, die mit Natriumtetrasulfid erhalten wurden, das Methyltrisulfid, das von Klason und bereits früher von Cahours auf anderem Wege dargestellt worden ist. Dasselbe Produkt läßt sich auch in guter Ausbeute direkt aus Natriumtrisulfid und Dimethylsulfat gewinnen. Ob überhaupt Verbindungen von der Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_5$  bzw.  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_4$  sich bilden, die bei der Destillation Zersetzung erleiden, wie dies Klason vermutet, oder ob nur Lösungen von Schwefel in Methyltrisulfid vorliegen, aus denen das Methyltrisulfid abdestilliert, soll noch entschieden werden. Ferner soll das Verhalten des Methyltrisulfids gegen Oxydationsmittel studiert werden, weil die hierbei entstehenden Produkte möglicherweise Schlüsse auf die Konstitution der Alkalipolysulfide gestatten.

#### Experimentelles.

Alkoholische Natronlauge mit 10.5 g Natron in 100 ccm wurde nach der Vorschrift von Rebs in Natriumpentasulfid übergeführt.

<sup>1)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**, II, 745—54; Chem. Zentralbl. 1908, I, 595.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **246**, 356.

Das Erhitzen im Wasserbade zur Auflösung des Schwefels erfolgt besser anstatt in Bombenröhren in Selterwasserflaschen, die in Leinenlappen gewickelt sind, weil dieses Verfahren bequem die Verarbeitung größerer Mengen gestattet. Nach eingetretener Lösung wird die Polysulfidlösung filtriert und in etwas weniger als die für zwei Moleküle berechnete Menge Dimethylsulfat eingegossen (67.5 g  $\text{Na}_2\text{S}_3$  auf 78 g Dimethylsulfat). Die lebhafte Reaktion, bei der sich das Gemisch bis zum Sieden erhitzt, wird durch Eintauchen in Eiswasser gemäßiget. Das Reaktionsgemisch, das durch Ausscheidung von methylschwefelsaurem Natrium breiartige Konsistenz angenommen hat, wird dann in Wasser eingetragen, wobei sich das entstandene Sulfid als schweres Öl abscheidet, das im Scheidetrichter abgetrennt werden kann. Es wird alsdann durch ein trocknes Filter filtriert, über Chlorcalcium getrocknet und eine Schwefelbestimmung davon ausgeführt.

0.3766 g Sbst.: 2.3290 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1893 g Sbst.: 1.1840 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_5$ . Ber. S 84.21. Gef. S 84.92, 85.88.

Es wurde versucht, das Öl zur Reinigung im Vakuum zu destillieren. Unter 14 mm Druck ging bei 60–62° ein Öl über, das mit Methyltrisulfid,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_3$ , identisch ist.

0.1141 g Sbst.: 0.6368 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1124 g Sbst.: 0.6280 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_3$ . Ber. S 76.2. Gef. S 76.5, 76.6.

Spez. Gew. bei 17° = 1.2114. Klason<sup>1)</sup> fand bei 17° die Dichte, mit Wasser von 0° verglichen, zu 1.199.

Bei Umsetzung von Natriumtetrasulfid mit Dimethylsulfat (52.6 g  $\text{Na}_2\text{S}_4$  und 75 g Dimethylsulfat) entsteht unter analogen Versuchsbedingungen das gleiche Produkt. Siedepunkt bei 15 mm 59–60°. Spez. Gewicht bei 17° = 1.2105.

0.1137 g Sbst.: 0.6307 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_3$ . Ber. S 76.2. Gef. S 76.05.

Natriumtrisulfid und Dimethylsulfat (45 g  $\text{Na}_2\text{S}_3$  und 78 g Dimethylsulfat) geben ebenfalls Methyltrisulfid. Siedepunkt bei 13 mm 59°. Spez. Gewicht bei 17° = 1.2102.

0.1170 g Sbst.: 0.6504 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1049 g Sbst.: 0.5832 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_3$ . Ber. S 76.2. Gef. S 76.21, 76.23.

Die niederen Sulfide  $\text{Na}_2\text{S}_2$  und  $\text{Na}_2\text{S}$  reagieren ebenfalls außerordentlich leicht mit Dimethylsulfat, doch wurden diese Versuche wegen des ebenso intensiven wie unangenehmen Geruchs der entstehenden Produkte nicht weiter fortgesetzt.

Greifswald, Chemisches Institut.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 3414 [1887].