Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Schwefelamyläthyl bilden sich also wahrscheinlich zuerst Schwefelmethyl, Jodamyl und Jodäthyl, und dann, bei der weiter gehenden Einwirkung von Jodmethyl, Trimethylsulfinjodür.

Kasan, März 1866.

5) Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefelmethyl und Schwefeläthyl;

von *Demselben*.

In Band CXXXIX dieser Annalen habe ich meine Untersuchung über die Einwirkung der Salpetersäure auf Schwefelamyl, Schwefelbutyl und Schwefelamyläthyl veröffentlicht und am Schlusse der Abhandlung meine Absicht, diese Untersuchung auch auf Schwefelmethyl auszudehnen, geäußert. Dabei war von mir die Vermuthung ausgesprochen, daß aus dem Schwefeläthyl, bei einer gemäßigten Oxydation, vielleicht eine den beschriebenen Oxyden entsprechende Verbindung entstehen werde.

Jetzt gebe ich im Nachfolgenden die Details der Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe.

Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefelmethyl.

Läßt man Schwefelmethyl zu concentrirter Salpetersäure fließen, so erfolgt, unter reichlicher Entwicklung rother Dämpfe, eine äußerst heftige Reaction. Es ist rathsam, die Salpetersäure abzukühlen und das Schwefelmethyl tropfenweise, unter häufigem Schütteln, hinzuzufügen. Das Schwefelmethyl löst sich dabei in der Salpetersäure zu einer homogenen Flüssigkeit auf. Diese stark salpetersaure Flüssigkeit wird so lange auf dem Wasserbade eingedampft, bis

sie beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Man preßt die Krystalle zwischen Fließpapier aus, und um dieselben von den letzten Spuren von Salpetersäure zu befreien läßt man sie am Besten unter der Luftpumpe über gebranntem Kalk einige Tage stehen. Solche Krystalle habe ich nochmals aus Wasser umkrystallisirt und zur Analyse verwendet.

Die Analysen der unter dem Exsiccator getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen :

- 1) 0,4070 Grm. gaben 0,2535 Kohlensäure und 0,1850 Wasser.
- 2) 0,3855 Grm. gaben 0,2430 Kohlensäure und 0,1780 Wasser.
- 3) 0,3153 Grm. gaben 0,1975 Kohlensäure und 0,1462 Wasser.
- 4) 0,4625 Grm. gaben 0,7417 schwefelsauren Baryt.
- 5) Zur Stickstoffbestimmung wurde die Substanz in Wasser aufgelöst und mit chemisch reinem kohlensaurem Baryt zersetzt. Aus der Menge des in die Lösung übergegangenen Baryts wurde die Quantität des Stickstoffs berechnet.

0,4585 Grm. so behandelter Substanz gaben 0,3815 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0458 Stickstoff.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_2H_7SNO_4$.

berechnet			gefunden				
			1)	2)	3)	4)	5)
C ₂	24	17,02	16,98	17,19	17,08	—	—
H ₇	7	4,96	5,05	5,13	5,15	—	—
S	32	22,69	—	—	—	22,02	—
N	14	9,93	—	—	—	—	9,98
O ₄	64	45,40	—	—	—	—	—
	141	100,00.					

Diese neue stickstoffhaltige Verbindung krystallisirt in farblosen Nadeln, die an der Luft begierig Wasser anziehen und dabei zerfließen. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether. Die Lösungen röthen ziemlich stark das Lackmuspapier. Die Substanz schmilzt schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade. Im trockenen Zustande in einer Probirröhre erhitzt zersetzt sich dieselbe mit kleiner Explosion.

Kohlensaurer Baryt zersetzt die wässrige Lösung der Substanz und löst dabei sich selbst unter Kohlensäureentwicklung auf. Die abfiltrirte Lösung. zuerst auf dem Wasserbade und dann unter der Luftpumpe über Schwefelsäure eingedampft, stellt einen in absolutem Alkohol theilweise löslichen Rückstand dar. Das vom Alkohol Ungelöste ist salpetersaurer Baryt. Nach dem Abdampfen des Alkohols bleibt eine fast farblose syrupartige Flüssigkeit zurück, die, wie die folgende Analyse zeigt, reines Dimethylschwefeloxyd darstellt.

0,1834 Grm. gaben 0,2047 Kohlensäure und 0,1275 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen der Formel des Dimethylschwefeloxyds : $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{SO}.$

	berechnet		gefunden
C ₂	24	30,76	30,44
H ₆	6	7,69	7,72
S	32	41,03	—
O	16	20,52	—
	78	100,00.	

Das Dimethylschwefeloxyd hat eine große Aehnlichkeit mit den früher von mir beschriebenen Oxyden. Es ist eine farb- und geruchlose dicke Flüssigkeit, die erst beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Trotzdem daß es schon bei 100° C. etwas flüchtig ist, läßt es sich doch nicht ohne Zersetzung destilliren. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Zink und verdünnte Schwefelsäure reduciren das Dimethylschwefeloxyd zu Schwefelmethyl.

Die oben beschriebene Reaction mit kohlensaurem Baryt, sowie die vollkommen analoge Reaction mit ätzenden Alkalien, bei welcher auch Dimethylschwefeloxyd und salpetersaures Salz sich bilden, können als Anhaltspunkte dienen, um die von mir dargestellte stickstoffhaltige Substanz als eine Verbindung von 1 Molecul Salpetersäure mit 1 Molecul

Dimethylschwefeloxyd zu betrachten und mit dem Namen „salpetersaures Dimethylschwefeloxyd“ zu belegen.

Was die Rolle des Dimethylschwefeloxyds in seiner Verbindung mit Salpetersäure anbetrifft, so kann man Dimethylschwefeloxyd, ähnlich den Selen- und Telluroxyden *), in ihren Verbindungen mit der Salpetersäure mit dem Ammoniak vergleichen :

In der That verbindet sich das Dimethylschwefeloxyd, wie Ammoniak, direct mit der Salpetersäure; das salpetersaure Dimethylschwefeloxyd zersetzt sich bei der Einwirkung der Alkalien, analog dem salpetersauren Ammoniak, in salpetersaures Salz der zur Reaction angewendeten Alkalien und Dimethylschwefeloxyd. Das eben Gesagte kann man durch folgende Gleichungen veranschaulichen .

*) Kolbe, ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II, S. 875.

Man könnte noch denken, daß beim Zusammentreffen von Dimethylschwefeloxyd mit Salpetersäure ein Atom Wasserstoff der Salpetersäure mit dem Atome Sauerstoff des Dimethylschwefeloxyds sich vereinigend einen Wasserrest bilde, und daß auf diese Weise entweder eine Art basischen Salzes der zweiatomigen metallähnlichen Gruppe $[(\text{CH}_3)_2\text{S}]$, oder eine einen Wasserrest von saurem Character enthaltende Verbindung entstehe. Gegen die erste Anschauungsweise spricht aber, außer der eben gezeigten Analogie von salpetersaurem Dimethylschwefeloxyd mit Ammoniakverbindungen, die Abwesenheit einer den neutralen Salzen zweiatomiger Metalle entsprechenden Verbindung von Dimethylschwefeloxyd mit Salpetersäure, und mit der zweiten Anschauungsweise stimmen nicht die Zersetzung mit Alkalien und alkalischen Erden, und der Umstand, daß in dem salpetersauren Dimethylschwefeloxyd keine Substitution des Wasserstoffs durch Alkalimetalle gelingt.

Dimethylsulfon. — Man stellt dieses Sulfon dar, indem man salpetersaures Dimethylschwefeloxyd und concentrirte Salpetersäure in einer zugeschmolzenen Röhre 5 bis 6 Stunden lang im Wasserbade auf 100°C . erhitzt. Die so erhaltene salpetersaure Lösung wird auf dem Wasserbade so lange abgedampft, bis der größte Theil der freien Salpetersäure entfernt ist. Die zurückgebliebene dickflüssige Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Diese Krystalle unterscheiden sich schon dem bloßen Aussehen nach von den Krystallen des salpetersauren Dimethylschwefeloxyds.

Zur Analyse habe ich die Krystalle zwischen Fließpapier abgepresst, aus Wasser umkrystallisirt und im Vacuo getrocknet.

- 1) 0,4270 Grm. gaben 0,3945 Kohlensäure und 0,2470 Wasser.
- 2) 0,2560 Grm. gaben 0,2380 Kohlensäure und 0,1530 Wasser.
- 3) 0,1675 Grm. gaben 0,1555 Kohlensäure und 0,0980 Wasser.

- 4) 0,2360 Grm. mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali
geglüht gaben 0,5850 schwefelsauren Baryt.

Hieraus berechnet sich eine der Formel des Dimethylsulfons

$\left. \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \right\} \text{SO}_2$ entsprechende Zusammensetzung :

berechnet			gefunden			
			1)	2)	3)	4)
C ₂	24	25,53	25,19	25,35	25,32	—
H ₆	6	6,39	6,40	6,64	6,50	—
S	32	34,04	—	—	—	34,04
O ₂	32	34,04	—	—	—	—
	94	100,00.				

Das Dimethylsulfon krystallisirt in Prismen. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Es löst sich auch in rauchender Salpetersäure ohne Zersetzung auf, und nach dem Abdampfen der Salpetersäure krystallisirt es wieder aus. Dimethylsulfon sublimirt schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade, siedet aber erst bei 238° C. und läßt sich bei dieser Temperatur unverändert überdestilliren. Es schmilzt bei 109° C. und erstarrt wieder bei 99° C. Zink und verdünnte Schwefelsäure reduciren dasselbe zu Schwefelmethyl.

Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefeläthyl.

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Schwefeläthyl hat v. Oefele das Diäthylsulfon dargestellt. Zu derselben Zeit hat er noch versucht, Schwefeläthyl mit verdünnter Salpetersäure zu oxydiren, und dabei ein anderes, in Wasser lösliches Oxydationsproduct gewonnen, das v. Oefele für eine intermediäre Oxydationsstufe zu halten geneigt ist. Zu dieser Annahme ist er dadurch geführt worden, daß die eben erwähnte Substanz nach Behandlung mit verschiedenen Oxydationsmitteln reichliche Mengen von Diäthylsulfon lieferte. Die Reindarstellung dieser Substanz ist

ihm jedoch nicht gelungen, und deshalb konnte er keine Schlüsse über die Natur derselben machen.

Nachdem ich das Verhalten des Schwefelamyls, Schwefelbutyls und Schwefelamyläthyls gegen Salpetersäure kennen gelernt hatte, war ich geneigt anzunehmen, daß bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Schwefeläthyl sich eine den früher von mir beschriebenen Oxyden analoge Verbindung bilde. Im Folgenden habe ich die Resultate der Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe, mitzutheilen.

Fügt man tropfenweise und unter häufigem Schütteln Schwefeläthyl zu abgekühlter Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, so sieht man, daß dabei eine deutliche, aber nicht zu energische Reaction vor sich geht. Das Schwefeläthyl löst sich in der Salpetersäure zu einer homogenen Flüssigkeit auf. Man verdünnt diese Flüssigkeit mit Wasser und erhitzt so lange auf dem Wasserbade, bis der größte Theil der Salpetersäure verdampft ist. Es ist zu bemerken, daß die ganze Menge der Salpetersäure durch das Erhitzen auf dem Wasserbade nicht verjagt werden kann, und daß ein solches Erhitzen, wenn es zu lange dauert, im Stande ist, die Reinheit des Productes zu beeinträchtigen, wahrscheinlich deshalb, weil der Oxydationsproceß weiter vor sich geht. Diese Umstände machen es nothwendig, das Abdampfen nicht zu weit zu treiben und die immer concentrirter werdende salpetersaure Lösung von Zeit zu Zeit mit Wasser zu verdünnen. Der dickflüssige Rückstand, der nach dem Abdampfen zurückbleibt, wird mit etwas Wasser versetzt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, von dem im Ueberschuß genommenen kohlen sauren Baryt abfiltrirt und auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation verdampft. Nimmt man die Flüssigkeit von dem Wasserbade weg und läßt man sie erkalten, so krystallisirt der salpetersaure Baryt aus; dieser

wird abfiltrirt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Das alkoholhaltige Filtrat läßt nach dem Abdampfen im Vacuo ein schwach gelblich gefärbtes syrupartiges Liquidum zurück, worin noch ein krystallinischer Rest von salpetersaurem Baryt suspendirt bleibt. Die eben genannte Flüssigkeit wird von Neuem mit absolutem Alkohol behandelt, vom salpetersauren Baryt abfiltrirt und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampft. Die nach dem Abdunsten des Alkohols zurückbleibende gelbliche Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen zu einer Krystallmasse, stellt aber, wie die Analysen gezeigt haben, doch kein reines Diäthylschwefeloxyd vor, sondern ein Gemenge desselben mit dem bei der Reaction entstandenen sulfäthylsauren Baryt. Um das Diäthylschwefeloxyd von dem sulfäthylsauren Baryt zu trennen, behandelt man die Flüssigkeit mit Aether, wobei sulfäthylsaurer Baryt ausfällt und das Diäthylschwefeloxyd in die ätherische Lösung übergeht. Die geringe Beimengung von sulfäthylsaurem Baryt, welche nach dieser Bearbeitung noch bei dem Diäthylschwefeloxyd zurückbleibt, ist fast ohne Einfluß auf die Resultate der Analyse.

Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz gab folgende Resultate :

0,3620 Grm. gaben 0,5900 Kohlensäure und 0,3100 Wasser.

	berechnet		gefunden
C ₄	48	45,28	44,48
H ₁₀	10	9,44	9,51
S	32	30,19	—
O	16	15,09	—
	106	100,00.	

Diese Analyse zeigt, daß ich mit fast reinem Diäthylschwefeloxyd zu thun hatte.

Um das Diäthylschwefeloxyd von den letzten Spuren des sulfäthylsauren Baryts zu befreien, benutzte ich das ab-

weichende Verhalten beider Körper beim Erhitzen derselben mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 160°. Bei dieser Behandlung zersetzt sich der sulfäthylsaure Baryt unter Bildung von Alkohol und Schwefelsäure, das Diäthylschwefeloxyd bleibt aber unverändert.

Die Analysen der so behandelten und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben noch mehr befriedigende Resultate :

- 1) 0,1937 Grm. gaben 0,3170 Kohlensäure und 0,1662 Wasser.
- 2) 0,2285 Grm. mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali geglüht gaben 0,5085 schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden	
C ₄	48	45,28	44,64	—
H ₁₀	10	9,44	9,53	—
S	32	30,19	—	30,56
O	16	15,09	—	—
	106	100,00.		

Das Diäthylschwefeloxyd stellt in reinem Zustande eine fast farblose dicke Flüssigkeit dar, die erst beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Das krystallisirte Diäthylschwefeloxyd schmilzt, in den Exsiccator gestellt, viel schwerer als das Dibutylschwefeloxyd und das Amyläthylschwefeloxyd. In Wasser und Alkohol löst sich das Diäthylschwefeloxyd leicht auf, in Aether aber ist es nur dann leicht löslich, wenn es trocken ist. Aus der wässerigen Lösung zieht Aether die Substanz nicht aus.

Das Diäthylschwefeloxyd verhält sich beim Destilliren ähnlich wie die übrigen Schwefeloxyside; es zersetzt sich dabei unter Ausgabe unangenehm riechender Dämpfe. Jodwasserstoffsäure und Zink mit verdünnter Schwefelsäure reduciren das Diäthylschwefeloxyd zu Schwefeläthyl. Bei Behandlung mit verschiedenen Oxydationsmitteln liefert dasselbe Diäthylsulfon.

Kasan, März 1866.