

**Ueber das Vorkommen von Aethylsulfid im Hundeharn, über das Verhalten seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure gegen Oxydationsmittel und über einige Reactionen zur Auffindung der Alkylsulfide.**

Von

**John J. Abel.**

(Aus dem pharmakologischen Institut der Johns Hopkins University Baltimore.)

(Der Redaction zugegangen am 30. August 1894.)

Es ist allen Forschern auf dem Gebiete der Thierchemie wohlbekannt, dass, wenn man frisch gelassenen Hundeharn mit Kalkmilch schüttelt oder auch mit Natron- oder Kalilauge alkalisch macht, sofort ein eigenthümlicher, penetranter, widerlicher Geruch bemerkbar wird. In der Literatur lassen sich nur einige flüchtige Bemerkungen über diese Thatsache auffinden und Niemand scheint sich bis jetzt bemüht zu haben, den betreffenden übelriechenden Körper zu isoliren oder auch nur näher zu charakterisiren. So führen Böhm und Lange<sup>1)</sup> das Auftreten dieses übelriechenden Körpers bei der Schlösing'schen Ammoniak-Bestimmungs-Methode an als einen Beweis für die «gänzliche Unbrauchbarkeit» dieser Methode für den Hundeharn, indem sie bemerken, dass der Hundeharn «schon bei niedriger Temperatur auf Zusatz von Kalkmilch tiefgreifende Zersetzungen erleidet. Es entwickelt sich hierbei ein eigen-

<sup>1)</sup> Archiv f. exp. Pathol. u. Pharmakol., Bd. 2, S. 368.

thümlicher, penetranter Knoblauchgeruch und die ganze Glocke ist auch noch nach 48—72 Stunden mit Dämpfen erfüllt, die Curcumapapier sofort intensiv bräunen». V. Knierrien<sup>1)</sup> macht auch eine Bemerkung über den penetranten Geruch, aber sonst findet sich meines Wissens nichts in der Literatur über diese Verbindung.

Nun gibt es, wie allgemein bekannt, eine grosse Anzahl von Substanzen, deren Dämpfe in einer gewissen Verdünnung eigenthümlich durchdringend und widerlich nach Knoblauch riechen. Zu solchen Körpern darf man die Mercaptane, die organischen Sulfide, die Selenide und Telluride, die Phosphine und die Isocyanide rechnen, jedoch ist der widerwärtige betäubende Geruch der beiden letztgenannten Verbindungen nicht als knoblauchartig zu bezeichnen. Obwohl der Geruchssinn bei Untersuchungen, wo derartige Körper auftreten, uns oft direkt auf die richtige Spur leitet, so war in unserem Falle keine Belehrung durch ihn zu haben, denn weder ich selbst noch die mir befreundeten Chemiker konnten mit Bestimmtheit behaupten, dass der Geruch des mit Kalkmilch geschüttelten Hundeharns mit irgend einem ihnen wohlbekannten Geruche identisch sei. Auch stellte es sich später heraus, dass keine der geäusserten Vermuthungen den richtigen Körper getroffen hatte.

Die ersten Versuche mussten natürlich darauf ausgehen, einen Aufschluss über die qualitative Zusammensetzung des betreffenden Körpers zu gewinnen. Zu diesem Zwecke ist in folgender Weise verfahren worden. Aus einem grossen Gasometer aus Glas wurde Luft in einen Kolben geleitet, welcher circa zwei Liter Hundeharn enthielt, der vorher während einiger Minuten mit einer reichlichen Menge Kalkmilch durchgeschüttelt worden war. Aus diesem Kolben strömte die Luft mit dem penetrant riechenden Körper beladen: 1. in eine leere Waschflasche, 2. durch zwei Muencke'sche Waschflaschen, welche mit 10proc. Salzsäure gefüllt waren, 3. durch zwei gleiche Waschflaschen mit 40proc. Natronlauge gefüllt, 4. durch eine leere Waschflasche, 5. durch ein Stück Verbrennungsrohr

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Biol., Bd. X, S. 269.

von ungefähr 60 cm. Länge, welches in seinem mittleren Drittheil mit über der Barthel'schen Alkohol-Glühlampe ausgeglühtem Asbest angefüllt war. Vermittelst eines T-Rohres wurde mit Salzsäure und Natronlauge gewaschener Sauerstoff aus einem Elkan'schen Cylinder in das Verbrennungsrohr eingeleitet, so dass sich der Sauerstoff und die mit dem übelriechenden Körper geschwängerte Luft im Verbrennungsrohr vor dem Antreffen beim Asbest mischten. Aus dem Verbrennungsrohr kommend, mussten die Verbrennungsproducte b) einen Geissler'schen Kali-Apparat passiren, welcher zur Hälfte mit einer 2proc. Natronlauge angefüllt war. Bei der eben beschriebenen Zusammenstellung der Apparate wurde das Verbrennungsrohr an der Stelle, wo es mit dem Asbest angefüllt war, während fünf Stunden hindurch in Rothgluth gehalten, währenddem die Luft und der Sauerstoff durch ihre Reinigungsapparate in ungefähr dem Tempo passirten, wie es in Elementar-Analysen üblich ist. Nach Ablauf der fünf Stunden wurde ein Theil der in dem Kali-Apparat enthaltenen Natronlauge mit Salzsäure angesäuert und mit einigen Tropfen Chlorbaryum-Lösung versetzt, wobei sofort eine Fällung von Baryum-Sulphat stattfand. Die aus dem Verbrennungsrohr austretenden Gase haben einen vorgehaltenen befeuchteten blauen Lakmus-Streifen sofort intensiv rothgefärbt, wogegen dies vor dem Eintritt der Verbrennung nicht der Fall war, ein Beweis also, dass die gebildete Schwefelsäure aus einer neutralen Verbindung hervorgegangen ist.

Ein Controlversuch, der ganz genau wie der eben beschriebene Versuch angestellt wurde, ausser dass an Stelle des Harn enthaltenden Kolbens ein mit destillirtem Wasser angefüllter eingeschaltet wurde, zeigte, dass man nach einer gleichdauernden Erhitzung nicht die geringste Spur von Schwefelsäure in dem Geissler'schen Apparat nachzuweisen vermochte. Wir müssen daher schliessen, dass der flüchtige übelriechende Körper, um den es sich hier handelt, ein schwefelhaltiger Körper ist.

Es stellen sich hier aber gleich zwei Fragen entgegen, Erstens, kann man das Auftreten dieser schwefelhaltigen

Verbindung in Beziehung bringen mit der Einwirkung des Kalkhydrates auf irgend eine der sogenannten «neutralen» Schwefelverbindungen des Harns, wie etwa Cystin und cystin-ähnliche Körper, die Mercaptursäuren, bezw. Mercaptane, oder die unterschwefelige Säure und die Sulfoocyansäure? Zweitens, enthält die Luft nachdem sie durch den mit Kalk gemischten Harn und nachträglich durch das oben beschriebene System von Waschflaschen geleitet worden ist, noch irgend einen zweiten Körper, als den nachgewiesenen schwefelhaltigen?

Die erste Frage kann mit ziemlicher Sicherheit durch die Methode des Ausschliessens beantwortet werden. Cystin scheint nicht durch Kalkmilch bei Zimmertemperatur zersetzt zu werden. Wohl aber haben Baumann und Brenzinger<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass, wenn man Aethylcystein mit einem freien Alkali erhitzt, Aethylmercaptan abgespalten wird. Bekanntlich hat auch zuerst M. v. Nencki<sup>2)</sup> nachgewiesen, dass der üble Geruch des Harns nach Spargelgenuss auf dem Vorkommen von Methylmercaptan beruht, und dass dieses Gas auch bei der bacteriellen Zersetzung der Eiweisskörper<sup>3)</sup> auftritt. Ferner hat Karplus<sup>4)</sup> gefunden, dass Methylmercaptan im Harn als das Product der Einwirkung eines speciellen Bacteriums auftritt und nach L. v. Nencki<sup>5)</sup> ist Methylmercaptan immer in den Gasen des Dickdarms zu finden. Da somit das Vorkommen von Mercaptanen unter verschiedenen Umständen erwiesen ist, so ist es angebracht, in Fällen, wo man es mit einem penetrant riechenden, nicht näher gekannten schwefelhaltigen Körper zu thun hat, auch auf Mercaptane zu prüfen. Nun ist aber in unserem Falle das Anstellen von Reactionen auf Mercaptane überflüssig, denn der Zusatz von freien Alkalien, welche ja die hier beschriebene Schwefelverbindung in Freiheit setzten, würde ja die Mercaptane fest gebunden haben. Ausset-

1) Salkowski. Archiv f. path. Anat. u. Physiol., Bd. 58, S. 172

2) Zeitschr. f. physiol. Chem., Bd. 16, S. 565.

3) Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol., Bd. 28, S. 206.

4) M. v. Nencki und N. Sieber. Monatsh. f. Chemie, Bd. 10, S. 29

5) Arch. f. pathol. Anat. u. Physiol., Bd. 131, S. 210.

6) Sitzb. d. Kais. Akad. in Wien, Mathem. Classe III, Abth. 98, S. 157

dem ist es ganz unmöglich, dass diese kleinen Mengen Mercaptane durch die zwei mit 40 proc. Natronlauge gefüllten Flaschen hätten passiren können. Nebenbei sei auch bemerkt, dass in dem Verbrennungsversuch ein Streifen Filtrirpapier mit alkalischer Bleilösung befeuchtet, zwischen dem den Harn enthaltenden Kolben und der ersten Flasche, und ein zweiter Streifen zwischen der letzten mit Natronlauge gefüllten Waschflasche und dem Verbrennungsrohr angebracht worden war. Niemals aber zeigten diese Streifen auch nur die geringste Farbenveränderung.

Was die Mercaptursäuren als vermeintliche Quellen unserer schwefelhaltigen Verbindung anlangt, so wäre nur an die Entdeckung Baumann's<sup>1)</sup> zu erinnern, dass diese erst beim Kochen mit starker Natronlauge ihren Schwefel abspalten und zwar in Form des betreffenden Mercaptans. Und was die übrigbleibenden, bis jetzt bekannten Schwefelverbindungen des Harns, wie die Sulfoeyansäure und die unterschwefelige Säure, betrifft, so ist auch leicht ersichtlich, dass der in unserem Verbrennungsversuch nachgewiesene Schwefel nicht aus diesen Verbindungen herrührt, denn die Alkali- sowohl wie das Kalksalz ersterer Säure sind in wässriger Lösung beständig, und obwohl das Kalksalz letzterer Säure unbeständig ist, so ist doch nicht anzunehmen, dass seine Spaltungsproducte wie die schwefelige Säure und der Schwefel die ganze Reihe von Waschflaschen zum Theil, wie erwähnt, mit starker Natronlauge angefüllt hätten passiren können. Uebrigens ist der Nachweis, dass die flüchtige Verbindung eine schwefelhaltige ist, eben so sicher zu führen, wenn man sie durch Kali oder Natron in Freiheit setzt, als wenn man Kalkmilch zu diesem Zwecke benutzt.

Nach obigen Ueberlegungen, auch ohne Weiteres über die neue Verbindung erfahren zu haben, darf man wohl schliessen, dass dieselbe nicht ein Spaltungsproduct einer der bis jetzt bekannten «neutralen» Schwefelverbindungen des Harnes ist, sondern durch die Einwirkung der Kalkmilch bezw.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 8. S. 194.

fixen Alkalien aus einer bis jetzt unbekanntem Verbindung abgespalten wird.

Was die zweite vorhin aufgeworfene Frage betrifft, ob nämlich die durchgeleitete Luft beim Austreten aus der letzten mit Natronlauge gefüllten Waschflasche noch irgend eine andere flüchtige Verbindung mitführt, so wäre hierüber Folgendes zu sagen. Da die Waschflaschen zum Theil mit starker Natronlauge, zum Theil mit Salzsäure angefüllt sind, so ist ersichtlich, dass nur chemisch indifferente Verbindungen dieselben passiren können. Daher sind ausgeschlossen, soweit als sie diese Frage angehen, alle die Anfangs erwähnten übelriechenden Körper mit Ausnahme der organischen Sulfide<sup>1)</sup>. Hinsichtlich der stark riechenden Phosphine wäre ausser ihrer basischen Natur, vermöge welcher sie<sup>2)</sup> die Salzsäure nicht passiren konnten, noch ihre leichte Oxydirbarkeit zu erwähnen. Obwohl ein Phosphin nicht als Begleiter unserer Verbindung nach der Durchleitung durch die verschiedenen Waschflaschen anzunehmen war, so war es doch, beiläufig bemerkt, nicht unmöglich, dass eines der Phosphine gleichzeitig mit dem indifferenten schwefelhaltigen Körper durch die Einwirkung der Kalkmilch in Freiheit gesetzt wurde. Es wurden auch in der That einige Experimente vorgenommen, um diese Frage zu entscheiden; aber sämtliche Versuche, eine flüchtige Phosphorverbindung nachzuweisen, sind negativ ausgefallen. Um nun wieder zu unserer zweiten Frage zurückzukehren, so hätten wir gesehen, dass alle bekannten, nur im Entferntesten ähnlich riechenden flüchtigen Verbindungen ausgeschlossen sind, insofern sie nicht chemisch indifferente Körper sind. Die nachfolgenden Versuche beweisen auch, dass, falls auch noch ein zweiter Körper neben dem schwefelhaltigen nach dem Durchleiten durch die verschiedenen Waschflaschen vorhanden ist, dieser keinen störenden Einfluss auf das Studium der Natur des letzteren ausgeübt hat.

<sup>1)</sup> Die analogen Selenide und Telluride kommen natürlich nicht in Betracht als constante Producte des thierischen Stoffwechsels. Siehe aber hierüber die neulich erschienene sehr interessante Abhandlung von J. Hofmeister im Arch. f. exp. Pathol. und Pharmakol., Bd. 33, S. 198.

<sup>2)</sup> Ausser den primären Phosphinen.

### Lösung der Verbindung in concentrirter Schwefelsäure und einige Eigenschaften dieser Lösung.

Es wurde nun eine Reihe von Versuchen unternommen, deren Zweck die Gewinnung der Schwefelverbindung in einer für das Studium ihrer Eigenschaften und für eine Analyse genügende Quantität war. Nach vielen Vorversuchen hat sich in der reinen concentrirten Schwefelsäure ein Mittel finden lassen, welches die Verbindung vollständig zurückhält und mit ihr eine geruch- und farblose Verbindung eingeht. Die Methode des Auffangens in concentrirter Schwefelsäure ist sehr einfach. Eine Bunsen'sche Saugpumpe wird benutzt, um Luft fortwährend durch einen Kolben, welcher circa zwei Liter Hundeharn plus die genügende Menge Kalkmilch enthält, zu saugen. Aus diesem Kolben muss die Luft, mit Ammoniakdämpfen und dem riechenden Körper beladen, durch zwei mit 10proc. Salzsäure gefüllte Gaswaschflaschen hindurchstreichen, sodann durch zwei ähnliche Waschflaschen mit 40proc. Natronlauge gefüllt, dann durch ein U-Rohr von 30 cm. Höhe und  $2\frac{1}{2}$  cm. Durchmesser, welches mit Kalihydratstücken angefüllt ist, dann nacheinander durch zwei ähnliche U-Röhren, welche mit granulirtem Chlorcalcium gefällt sind, und nun durch einen Geissler'schen Apparat (oder auch eine kleinere Gaswaschflasche), welcher zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure angefüllt ist. Die Verbindungen zwischen den Flaschen waren alle Glas an Glas und der benutzte schwarze Gummischlauch aus bestem Para-Gummi. Zwei solche Apparaten-Zusammenstellungen, wie die eben beschriebenen, wurden mit einem T-Rohr so verbunden, dass die Luft mit dem zu absorbirenden Körper durch nur einen mit conc. Schwefelsäure gefüllten Geissler'schen Apparat streichen musste und beide Apparate wurden auch durch eine Bunsen'sche Pumpe im Gange erhalten.

Beim Durchstreichen der Luft durch die concentrirte Schwefelsäure verliert sie ihren penetranten Geruch vollständig. Die Schwefelsäure ist auch geruchlos, nur findet man, dass sie einen merklichen zwiebelartigen Geruch bekommt, wenn die Luft aus dem Harn-Kolben in raschem Tempo während

24 Stunden oder mehr ununterbrochen hindurch wirbelt. Gewöhnlich wurde ein wie oben beschriebener Ansammlungsapparat 72 Stunden ununterbrochen, mit Ausnahme der für das Einstellen eines mit frischem Harn gefüllten Kolbens nöthigen Zeit, im Gange erhalten. In dieser Zeit hatte die conc. Schwefelsäure soviel von der flüchtigen Verbindung absorbirt, als man mit einem Luftstrom aus 15—20 Liter Hundeharn austreiben konnte. Nach dieser Zeit wurde frische Schwefelsäure eingesetzt und der Apparat wieder in Gang gesetzt.

Wenn man nun die geruchlose oder nur schwach riechende Schwefelsäure-Lösung mit Eisstücken versetzt oder mit Wasser verdünnt, oder den Versuch macht, sie mit freien Alkalien zu neutralisiren, so macht sich in ganz intensiver Weise der Geruch eines der Alkylsulfide bemerkbar. Einige von mir nach den Vorschriften von P. Klason<sup>1)</sup> dargestellte Sulfide, wie Methylsulfid, Aethylsulfid und Methyläthylsulfid, zeigten alle diese erwähnenswerthe Eigenschaft, sich in conc. Schwefelsäure zu einer völlig farb- und geruchlosen Verbindung aufzulösen, welche nachher beim Verdünnen mit Wasser wieder gespalten wird. Die Grenzen dieser Löslichkeit habe ich nicht bestimmt und will hier nur erwähnen, dass ich mehrere Male 10—12 gm. Aethylsulfid in 100 cbcm. concentrirter Schwefelsäure gelöst habe, nachdem ich natürlich vorher beide Flüssigkeiten auf 0° C. abgekühlt hatte. Versetzt man eine solche geruchlose Lösung mit Eisstücken oder verdünnt man sie unter Abkühlung mit einer auf 0° C. gehaltenen 4proc. Schwefelsäure-Lösung, so wird die Verbindung, wie schon angegeben, gespalten und das Sulfid scheidet sich als eine auf der Schwefelsäure schwimmende Flüssigkeit aus, sobald erstere mit ungefähr 20% Wasser verdünnt worden ist. Beim Neutralisiren mit Laugen und Salzen verhielten sich einige zum Vergleiche dargestellte sehr verdünnte Lösungen des Aethylsulfids in concentrirter Schwefelsäure genau so, wie die ähnlichen aus dem Harne dargestellten Lösungen.

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 20, S. 3407.

Die Nachschlagewerke über organische Chemie erwähnen diese Eigenschaft der Alkylsulfide der Reihe  $(C_nH_{2n-1})_2S_1$  gar nicht, und erst, nachdem ich obige Versuche angestellt hatte, erfuhr ich, dass man in der Technik beim Reinigen des rohen Ohio-Petroleums von dieser Eigenschaft der Sulfide Gebrauch macht und dass Mabery und Smith<sup>1)</sup> auch auf diese Weise verschiedene Alkylsulfide aus Destillaten des rohen Petroleums gewonnen haben.

Die Thatsache nun, dass sich aus Hundeharn eine flüchtige schwefelhaltige Verbindung austreiben lässt, welche von concentrirter Schwefelsäure zurückgehalten wird und welche beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung den intensivsten Geruch der Alkylsulfide und speciell des Aethylsulfides verbreitet, forderte ohne Weiteres auf, sonstige Reactionen auf Sulfide anzustellen oder ausfindig zu machen. Soweit mir bekannt, sind die Alkylsulfide die einzigen<sup>2)</sup> unter den flüchtigen Schwefelverbindungen, welche sich in Schwefelsäure lösen und sich nachher beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert daraus ausscheiden. Meine Untersuchungen über die Natur dieses in Hundeharn enthaltenen Sulfides, wie ich die nachgewiesene flüchtige Schwefelverbindung jetzt schon nennen will, wären viel leichter zu Ende gebracht worden, wenn ich eine Schwefelsäure-Lösung hätte herstellen können von einer solchen Concentration, dass sich das Sulfid beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser als eine abhebbare Schicht oben angesammelt hätte, genau so, wie es z. B. bei den oben erwähnten circa 10% Lösungen der Fall war. Verschiedene Umstände wirkten aber der Verwirklichung dieses

<sup>1)</sup> Americ. chem. Journal, Vol. 13, S. 243 und Vol. 16, S. 38. E. H. Smith, chem. soc. Journ. [2], VII, S. 302, hat auch Aethylsulfid mit dem gleichen Volum conc. Schwefelsäure behandelt, um zur äthyl-überschwefeligen Säure zu gelangen. Aus dem mir bis jetzt nur zuzugänglichen Referat in den Jahresber. von Kopp und Will, 1869 (22), S. 552, ist nicht zu ersehen, ob Smith irgend eine Angabe über die Wiederausscheidung des Sulfids bei der Verdünnung mit Wasser gemacht hat.

<sup>2)</sup> Ob sich die analogen Selenide und Telluride in dieser Hinsicht ähnlich verhalten, habe ich noch nicht Gelegenheit zu prüfen gehabt.

Wunsches entgegen. Denn, erstens ist es kaum zu vermeiden, dass nicht die concentrirte Schwefelsäure bald wässriger wird und demgemäss das Sulfid weniger vollständig absorbiert, zweitens, findet auch ohne Zweifel ein ansehnlicher Verlust an Sulfid statt durch eine theilweise Oxydation desselben, welche durch das fortwährende Aufwirbeln der Schwefelsäure Seitens des rasch hindurchgesogenen Luftstromes eingeleitet wird, und drittens sind die Alkylsulfide weit mehr löslich in Wasser bezw. in angesäuertem Wasser, als man bis jetzt dachte. Nichtsdestoweniger habe ich mir leicht Lösungen dieses Harnsulfides in conc. Schwefelsäure von einer solchen Concentration verschaffen können, dass ich nach Ausführung der im Folgenden zu beschreibenden Versuche nicht länger über seine Natur im Zweifel sein kann.

#### Oxydation des Harnsulfids mit Kaliumpermanganat.

Wie allgemein bekannt, lassen sich die Alkylsulfide durch eine gelinde Oxydation in die flüssigen Sulfoxyde und durch eine kräftigere Oxydation in die sehr beständigen krystallinischen Sulfone überführen. Wird z. B. Aethylsulfid  $(C_2H_5)_2S$ , der Einwirkung einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 ausgesetzt, so bekommt man die Salpetersäureverbindung des Aethylsulfoxyds  $(C_2H_5)_2SO$ , welches im freien Zustande eine dickflüssige, in Wasser leicht lösliche und leicht zersetzliche Verbindung ist. Wendet man hingegen zur Oxydation rauchende Salpetersäure an, so bekommt man das Aethylsulfon  $(C_2H_5)_2SO_2$ , welches in grossen rhombischen Tafeln krystallisirt, sehr löslich in Wasser ist, bei  $70^\circ$  schmilzt, und sich bei  $248^\circ$  ohne Zersetzung destilliren lässt. Ferner lassen sich die Sulfoxyde leicht mittelst Zink und Schwefelsäure reduciren, unter Regeneration des ursprünglichen Sulfides, während dem die Sulfone als sehr beständige Körper von Zink und Schwefelsäure nicht angegriffen werden.

Ich versuchte nun die concentrirte Schwefelsäurelösung des Harnsulfids mit Kaliumpermanganat zu oxydiren in der Erwartung, ein Sulfon zu bekommen, dessen elementare Zu-

sammensetzung sofort über die Frage, mit welchem Sulfid ich es zu thun hatte, Aufschluss geben würde. Ich verfuhr zunächst wie folgt. Ungefähr 100 ccm. conc. Schwefelsäure, in welcher jene Menge Sulfid, welche aus 25 Liter Hundeharn ausgetrieben werden konnte, gelöst war, wurde auf  $0^{\circ}$  C. abgekühlt und von Zeit zu Zeit mit einigen Tropfen einer ebenfalls bei  $0^{\circ}$  gehaltenen concentrirten wässerigen Kaliumpermanganatlösung versetzt und zwar so lange, bis kein Permanganat mehr entfärbt wurde. Dann wurde mit einer abgekühlten 4proc. Schwefelsäurelösung verdünnt, bis das Ganze ungefähr einer 20proc. Schwefelsäure gleichkam. Nun wurde auf dem Wasserbade erwärmt, und da jetzt von Neuem Permanganat reducirt wurde, wurde von diesem nochmals zugesetzt, bis ein kleiner Ueberschuss vorhanden war. Nachdem keine Reduction des Permanganats mehr stattfand, wurde der Ueberschuss an Permanganat durch vorsichtigen Zusatz von ameisensaurem Natron zersetzt. Die abgekühlte Lösung wurde nun mit Kaliumhydrat schwach alkalisch gemacht, auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich viel Kaliumsulfat ausgeschieden hatte. Das Ganze wurde nun auf das Saugfilter gebracht, abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und das Filtrat wieder eingedampft, und von dem ausgeschiedenen Salze wieder abgesaugt und wieder nachgewaschen. Nun wurde zur Trockene eingedampft, und der trockene Rückstand mit absolutem Alkohol ausgelaugt. Der Alkohol wurde verjagt und der Rückstand wieder mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen, dieser wurde wieder verjagt und der Rückstand nochmals mit absolutem Alkohol aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein deliquescirendes Salz, welches alle Eigenschaften des essigsauren Kaliums aufwies. Es roch nach Essigsäure beim Uebergiessen mit Schwefelsäure, die aufsteigenden Dämpfe rötheten blaues Laenuspapier, der charakteristische Geruch des Essigäthers entwickelte sich beim Erwärmen einer Portion des Salzes mit conc. Schwefelsäure und Alkohol, und seine wässerige Lösung gab die bekannte beständige blutrothe Färbung nach Zusatz von Eisenchloridlösung. Diese Reactionen mit der Deliquescenz des Kalium-

salzes zusammengenommen, lassen keinen Zweifel aufkommen, dass man es mit Essigsäure zu thun hatte. Da ein solches Resultat bei dem Oxydationsversuch ganz unerwartet war, wurde dieser noch zwei Mal wiederholt und zwar mit einigen kleinen Abänderungen in der Ausführung, so wurde z. B. in dem einen dieser Versuche ein Ueberschuss an Permanganat vermieden, so dass man kein ameisensaures Natron zur Reduction dieses Ueberschusses anwenden musste, aber immer bekam ich als Oxydationsproduct nur Kaliumacetat.

Ein Controlversuch wurde nun gemacht, um zu erforschen, ob die angewendeten Reagentien eine Verunreinigung enthielten, welche bei der Oxydation Essigsäure liefern konnte. Das Resultat dieses Versuches war vollständig negativ, es liess sich nicht eine Spur Acetat in dem alkoholischen Auszug nachweisen.

Da es möglich erschien, dass eine Spur von einem Sulfon doch mit dem deliquescirenden Salze vermischt, der Beobachtung entgehen konnte, wurde in dem Oxydationsversuch der deliquescirende Rückstand mit Schwefelsäure übergossen und die Essigsäure unter öfterem Nachgiessen von Wasser soweit wie möglich verdampft, sodann mit Natronlauge neutralisirt, eingedampft und wie vorher mit Alkohol extrahirt. Nach dem Verjagen des Alkohols hinterblieb nur eine Spur Essigsäure und schwefelsaures Alkali, es war aber nichts von einem Sulfon zu finden.

Nach dem Ausgang aller dieser Oxydationsversuche kann man nur schliessen, dass das Sulfid aus dem Hundeharn eine oder auch zwei Aethylgruppen enthält. Es sei noch im Vorbeigehen bemerkt, dass die gefundenen Mengen essigsauren Salzes natürlich nicht sehr grosse, aber immerhin so reichlich sind, dass sie bei sorgfältigem Arbeiten nicht übersehen werden können, und dass man alle die angegebenen Reactionen sehr gut damit ausführen konnte. Auf eine in dem Sulfid extra enthaltene Methylgruppe lässt sich schwerlich etwas aus den bei dem Oxydationsversuch gemachten Betrachtungen schliessen. Eine Methylgruppe würde natürlich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt worden sein. Nun wurde auch thatsächlich beobachtet,

die Kohlensäure entwickelt wurde, als die mit einem Ueberschuss an Permanganat versetzte Lösung auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Nun kann aber diese unter diesen Umständen abgegebene Kohlensäure ebensogut von einer theilweisen vollständigen Oxydation der Aethylgruppen zu Kohlensäure und Wasser, als von der Oxydation einer Methylgruppe herrühren, denn die Abgabe von Kohlensäure findet auch statt, wenn man synthetisch dargestelltes Aethylsulfid, wie oben angegeben, oxydirt. Dieser Punkt, ob das Sulfid Diäthylsulfid  $(C_2H_5)_2S$ , oder Methyl-Aethylsulfid  $(CH_3 \cdot C_2H_5)S$  ist, lässt sich also durch das Ergebniss des Oxydationsversuches allein nicht entscheiden.

### Oxydation des synthetisch dargestellten Sulfids.

Es lag nun nahe, einen vergleichenden Oxydationsversuch mit synthetisch dargestelltem Aethylsulfid anzustellen. Bei einem Vorversuch wurden fünf Gramm Aethylsulfid (welches bei  $91.9 - 92^\circ C$ . überdestillirt war) in 50 cbcm. abgekühlter Schwefelsäure gelöst und in diese Lösung wurden von Zeit unter beständiger Abkühlung kleine Portionen von feingepulvertem Kaliumpermanganat hineingerührt. Wenn bei diesem Zusatz von Permanganat mehr als die geringste Quantität auf einmal hinzugeetzt wird, dann findet jedesmal eine kleine Entzündung statt und der Geruch des Aethylsulfids macht sich in intensivster Weise bemerkbar, woraus ersichtlich, dass man bei dieser Art des Oxydirens starke Verluste erleidet. Nachdem 12 gr. feingepulvertes Permanganat in beschriebener Weise in die Sulfidlösung eingerührt worden waren, wurde wegen des erwähnten Verlustes anders verfahren. Es wurde erst nochmals mit 25 cbcm. kalter concentrirter Schwefelsäure verdünnt, sodann wurde weiter oxydirt durch Zusatz einer concentrirten wässerigen Permanganatlösung und inzwischen wurden noch circa 20 cbcm. Wasser hinzugegossen. Es resultirte auf diese Weise eine farblose Flüssigkeit von deutlich zwiebelartigem Geruche. Das Ganze wurde durch langsames Zugiessen von Wasser bis auf ein Liter verdünnt und währenddem auch immer noch Permanganat hinzugesetzt.

Nun wurde kurze Zeit aufgeköcht und da immer noch Permanganat reducirt wurde, wurde von diesem noch mehr zugesetzt, bis ein Ueberschuss vorhanden war. Es wurden nun ungefähr 200 cbem. von der Flüssigkeit abdestillirt. Das Destillat, welches sauer reagirte, wurde mit Kalilauge neutralisirt und eingedampft. Der kleine zerfliessliche Rückstand bestand aus essigsäurem und kohlenensäurem Kalium, und es liessen sich alle die schon früher erwähnten Reactionen auf Essigsäure mit ihm ausführen. Bei einem ähnlichen Versuche ist die Beobachtung gemacht worden, dass, wenn man zur Destillation schreitet, bevor noch die Oxydation vollendet ist, man ein Destillat von einem sehr unangenehmen Geruch bekommt, der zugleich an Essigsäure und an Zwiebeln erinnert und in einem solchen Destillat lässt sich auch viel schwefelige Säure nachweisen. Um neben ihr noch die Essigsäure aufzufinden, muss man natürlich erst die schwefelige Säure durch Zusatz von Permanganat zu Schwefelsäure oxydiren. Es sei nur noch bemerkt, dass in jenem Stadium des Versuches, wo die Schwefelsäurelösung des Sulfides mit Permanganat aufgeköcht wird, auch sehr viel Kohlensäure entwickelt wird und dass jedenfalls der grösste Theil des Sulfids zerstört und nur ein geringer Theil zu Essig- und Schwefelsäure oxydirt wird. Es verhält sich also das synthetisch dargestellte Sulfid, wenn es in conc. Schwefelsäure gelöst und in dieser Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt wird, genau so, wie das aus dem Hundeharn gewonnene Sulfid.

Da man die Alkylsulfide bis jetzt nur an dem Schwefelatom oxydirt hatte und nicht, wie oben angegeben, zu Essig- und Schwefelsäure, so unternahm ich einige Versuche, deren Zweck eine grössere, womöglich quantitative, Ausbeute an Essigsäure war. In einem solchen Versuche wurden z. B. 12 gr. Aethylsulfid in 100 cbem. conc. Schwefelsäure gelöst und unter starker Abkühlung in einer Eis- und Kochsalzmischung allmählig unter beständigem Umrühren mit einer ebenfalls abgekühlten Lösung von Permanganat in concentrirter Schwefelsäure versetzt. Es wurde etwas weniger als die berechnete Menge Permanganat, nämlich 65 gr., in 200 cbem.

Schwefelsäure gelöst, angewandt. Zuerst verlief die Oxydation ohne Störungen, aber gegen Ende des Versuchs fing die Mischung an zu schäumen, Flammen schossen hervor und der grösste Theil des Sulfids verbrannte. Aber auch in diesem Falle konnte ich die Essigsäure im Destillate nachweisen. Das Silbersalz wurde auch dargestellt. Es krystallisirte aus wässriger Lösung in langen glänzenden Nadeln, welche beim Erhitzen Dämpfe der Essigsäure abgaben und einen Beschlag von Silber auf dem Tiegel hinterliessen. Auch entwickelte sich der charakteristische Geruch des Essigäthers beim Erwärmen derselben mit concentrirter Schwefelsäure und Alkohol. Andere Versuche missglückten auch wegen des Feuerfangens, sobald eine gewisse Menge des Permanganats in concentrirter Schwefelsäure zur Lösung des Sulfids hinzugezt war. Es scheint, dass man den Nachweis der Essigsäure als Oxydationsproduct des Aethylsulfids am Einfachsten führen kann, wenn man seine Lösungen in conc. Schwefelsäure direct mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Permanganat oxydirt. Welcher Art die Verbindung zwischen Aethylsulfid und concentrirter Schwefelsäure ist und ob nicht vielleicht Thioessigsäure als intermediäres Product bei der Oxydation entsteht, sind Fragen, die ich hier nicht diskutieren kann.

#### **Doppelverbindung des Harnsulfids mit Quecksilberchlorid.**

Da das Harnsulfid in seinen bis jetzt betrachteten Eigenschaften mit dem Aethylsulfid übereinstimmt, so wurde auch das Verhalten beider gegen Quecksilberchlorid studirt und verglichen. Eine in der Weise, wie Anfangs beschrieben, gewonnene conc. Schwefelsäurelösung des Harnsulfids wurde unter Abkühlung mit einer kalten 4 proc. Schwefelsäurelösung soweit verdünnt, bis der Gehalt an Schwefelsäure nur noch ungefähr 30 % betrug. Bei dieser Verdünnung verbreitet sich der Geruch des Aethylsulfids in solch intensiver Weise, dass man genöthigt ist, um nicht zu sehr belästigt zu werden, die Verdünnung unter einem Abzuge vorzunehmen. Beiläufig sei erwähnt, dass keiner der in meinem Laboratorium arbeitenden Herren jemals errathen konnte, ob ich mit dem Verdünnen

einer Lösung des Harnsulfids oder des synthetischen Aethylsulfids beschäftigt war.

Nachdem Verdünnen wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Aether zwei Mal mit destillirtem Wasser gewaschen, dann mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid (1 gr.  $\text{HgCl}_2$ ) versetzt, dann zu zwei Drittel auf dem Wasserbad verdampft und nun in vacuo über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Der Rückstand, welcher stark nach Aethylsulfid roch, wurde auf ein Filter gebracht, mit Wasser gewaschen, um den grossen Ueberschuss von Quecksilberchlorid fortzuschaffen, der ungelöst gebliebene Rückstand über Schwefelsäure getrocknet, dann in wenig heissem Alkohol gelöst, filtrirt und zum Krystallisiren bei Seite gestellt. Nachdem sich Krystalle in Form von langen, schmalen, starkglänzenden Prismen an den Seiten des Gefässes abgesetzt hatten, wurden diese von den alkoholischen Laugen möglichst befreit und nach dem Trocknen, obwohl mit etwas amorphem Material verunreinigt, auf ihren Schmelzpunkt geprüft. Dieser lag bei  $145^\circ \text{C}$ . Das Material reichte leider für weitere Reinigungsversuche nicht aus. In einem weiteren Versuche, wo auch das Material zur weiteren Reinigung nicht ausreichte, schmolzen die gepulverten Krystalle, welche auch wie vorher mit amorphem Material gemischt waren, bei  $150^\circ \text{C}$ . Das Bemerkenswerthe in beiden Schmelzpunktbestimmungen aber war, dass aus den schwarzen Tropfen, zu welchen das gepulverte Material in den Capillarröhrchen zusammenschmolz, beim Abkühlen lange, schöne Prismen hervorschossen. Nun schmilzt zwar die frisch dargestellte Quecksilberdoppelverbindung des synthetischen Sulfids zu einer ganz klaren farblosen Flüssigkeit bei  $119^\circ \text{C}$ . und lässt sich ohne Veränderung ihrer Farbe u. s. w. bis auf  $180^\circ$  erhitzen, aber beim Abkühlen schiessen aus den geschmolzenen Tropfen ganz die gleichen Prismen hervor, wie in den angegebenen Fällen. Vergleicht man weiter das Verhalten der synthetisch dargestellten Doppelverbindung, so findet man, dass sie eine bedeutende Schmelzpunktserhöhung erleidet, wenn die feingepulverten Krystalle, welche bei  $119^\circ \text{C}$ . schmolzen, während zwei Wochen im

Exsiccator über Schwefelsäure stehen. Dann liegt der Schmelzpunkt bei  $131^{\circ}$  C. Diese Erhöhung ist wohl auf den freigewordenen Sublimat zu beziehen, da bekannterweise die Verbindung fortwährend Aethylsulfid verliert. Krystalle von der nämlichen Darstellung, welche aber im ungepulverten Zustande auch zwei Wochen im Exsiccator aufbewahrt waren, schmolzen bei  $120^{\circ}$  C. und zeigten daher eine verhältnissmässig unbedeutende Schmelzpunkterhöhung.

Obwohl nun bei der Doppelverbindung des Harnsulfids die Schmelzpunkte viel zu hoch gefunden worden sind, so möchte ich doch folgende Gründe geltend machen, dass wirklich eine Doppelverbindung, wie etwa  $(C_2H_5)_2S \cdot HgCl_2$ , vorlag. Hierfür spricht erstens der Geruch der Verbindung. Sofort nach dem Herausnehmen der getrockneten Verbindung aus dem Exsiccator bemerkt man kaum einen Geruch an ihr, aber lässt man sie nur kurze Zeit an der Luft stehen, so wird der Sulfidgeruch sehr deutlich; sodann ihre Unlöslichkeit in Wasser, ihre Löslichkeit in Alkohol und Aether und das schon erwähnte Verhalten beim Erstarren im Capillarrohr. In allen diesen Punkten stimmt die Doppelverbindung des Harnsulfids mit jener des Aethylsulfids vollständig überein. Es ist nämlich ausserordentlich schwer, kleine Quantitäten, sagen wir einige Centigramme, dieser ohnehin nicht beständigen Doppelverbindung von einem grossen Ueberschuss an Sublimat zu trennen. Die verschiedenen Operationen bei der Reinigung und Krystallisation, wie das lange dauernde Waschen mit Wasser, das Trocknen u. s. w. bedingen solche Verluste, dass bei geringem Material keine vollständige Reinigung zu erzielen ist.

**Schmelzpunkt der synthetisch dargestellten Doppelverbindung**  
 $(C_2H_5)_2S \cdot HgCl_2$ .

Von Loir<sup>1)</sup> ist angegeben worden, dass dieses Salz bei  $90^{\circ}$  C. schmilzt. Ich habe vorhin schon bemerkt, dass ich den Schmelzpunkt also bei  $119^{\circ}$  liegend finde. Ich habe die

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. und Pharmac., Bd. 107, S. 234.

Doppelverbindung, welche, wie Loir angibt, bei schnell verlaufender Krystallisation aus heissem Alkohol in langen glänzenden Krystallnadeln auskrystallisirt, aus Aether in diamantglänzenden, schief rhombischen Krystallen, auf verschiedene Weise erhalten und immer ergab sich, dass die Verbindung bei  $118^{\circ}$  zu schmelzen anfing, und bei  $119^{\circ}$  zu einer wasserhellen Flüssigkeit zusammenfloss. So z. B. beim Ausarbeiten einer Methode für die Darstellung der Verbindung aus der conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung des Harnsulfids habe ich 5 gr. des bei  $91,9^{\circ}$  C. überdestillirten Aethylsulfids in 50 cbcm. conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst, und dann nach dem schon angegebenen Verfahren die Doppelverbindung dargestellt. Nach dem Trocknen in vacuo über Schwefelsäure schmolz das gereinigte Salz bei  $119^{\circ}$  C. Sodann löste ich mehrere Gramm des Sulfids in absolutem Alkohol, setzte eine alkoholische Lösung von etwas weniger als der berechneten Menge Quecksilberchlorid hinzu, wobei die Doppelverbindung krystallinisch ausfiel. Die Krystalle wurden abfiltrirt mit absolutem Alkohol, dann mit absolutem Aether nachgewaschen, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, wieder etwas mit absolutem Alkohol und Aether ausgewaschen und über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet, und auch diesmal schmolz die Verbindung bei  $119^{\circ}$  C. Auch ändert sich der Schmelzpunkt nicht, wenn man diese aus absolutem Alkohol gewonnenen Krystalle mehrere Male aus absolutem Aether umkrystallisirt. Wie schon in dem vorigen Abschnitt bemerkt, findet beim Aufbewahren der nicht gepulverten Krystalle eine nur langsame Erhöhung des Schmelzpunktes statt. Eine von mir gemachte Beobachtung erklärt vielleicht, wie Loir dazu gekommen ist, den Schmelzpunkt von  $90^{\circ}$  C. anzugeben. Ich hatte, um eine Vorprobe zu machen, die oben erwähnten, aus absolutem Alkohol umkrystallisirten, und dann mit absolutem Alkohol und Aether gewaschenen Krystalle während einer halben Stunde einem lebhaften Luftstrom durch eine Bunsen'sche Pumpe erzeugt, ausgesetzt, und machte dann, ohne weiter zu trocknen, eine Schmelzpunktbestimmung. Es zeigte sich, dass die Substanz schon bei  $80^{\circ}$  C. zu einer wasserhellen Flüssigkeit zusammen-

schmolz. Aber schon nach 12stündigem Stehen in vacuo über Schwefelsäure hatte sich der Schmelzpunkt schon auf  $119^{\circ}$  erhöht. Uebrigens sei auch noch hemerkt, dass Blomstrand<sup>1)</sup> angibt, dass die Doppelverbindung,  $2(C_2H_5)_2S.PtCl_4$ , nicht bei  $108^{\circ}C.$  schmilzt, wie von Loir angegeben, sondern bei  $178^{\circ}$ .

### Verhalten des Sulfids gegen Brom- und Jodlösungen.

Es mag hier wieder hervorgehoben werden, dass man bis jetzt genöthigt ist, die Eigenschaften des Harnsulfids einzig und allein an seiner Schwefelsäurelösung zu erforschen. Das Verhalten von Brom und besonders von Jod gegen die Lösung ist sehr charakteristisch, und stimmt ganz genau überein mit dem Verhalten dieser Reagentien gegen Lösungen des synthetischen Aethylsulfids. Werden einige Tropfen einer circa 2proc. Lösung von Brom in Bromkalium zu einer Schwefelsäurelösung des Harnsulfids, oder zu einer schätzungsweise gleichschwachen Lösung des Aethylsulfids zugegossen, so bemerkt man, dass Brom absorhirt wird. Dies kann man auch wahrnehmen, wenn man Bromdampf direct in die concentrirte Schwefelsäurelösung, welche vorher nur mit einigen Tropfen Wasser verdünnt war, hineinrührt. Giesst man im letzteren Fall nach einiger Zeit vom ungelösten Brom ab und verdünnt mit Wasser, so findet man, dass das Sulfid nicht mehr wie sonst frei wird, die verdünnte Lösung riecht nicht nach Sulfid. Ich will aber bemerken, dass, wenn man eine concentrirte Lösung von Sulfid mit Brom behandelt, man sie einige Tage mit überschüssigem Brom stehen lassen muss, bevor man sie, ohne einen Geruch von Sulfid zu merken, verdünnen kann. Setzt man ein Stück gewaschenes Zink, und nöthigen Falls auch noch etwas Schwefelsäure zu einer solchen mit Brom behandelten und verdünnten Lösung hinzu, so wird wieder Sulfid frei, und zwar in dem Maasse als die Reduction vorschreitet. Wir haben es aller Wahrscheinlichkeit nach hier nur zu thun mit dem Additionsprodukt  $(C_2H_5)_2SBr_2$ , welches sich nach Rathke<sup>2)</sup> in Wasser farblos auflöst, und welches

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (N. F.), Bd. 24, S. 190.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. und Pharmac., Bd. 152, S. 214.

in dem schon beschriebenen Reductionsversuch von dem nascirenden Wasserstoff wieder gespalten wurde. Setzt man Jod in Jodkalium gelöst zu einer bromirten Schwefelsäurelösung des Sulfids, so wird ein schwarzes öliges Produkt ausgefällt, welches jedenfalls auch nur das bekannte Jodadditionsprodukt  $(C_2H_5)_2SJ_2$  ist.

Die Einwirkung auf wässrige und schwefelsäurehaltige Lösungen des Harnsulfids führte zu einigen empfindlichen Reactionen, welche unter Umständen dazu dienen können, um Aethylsulfide nachzuweisen. Setzt man nämlich einige Tropfen einer Lösung von (6—10%) Jod in Jodkalium, oder einer  $\frac{n}{20}$ -Jodlösung zu einer schwefelsauren Lösung des Harnsulfids, so wird momentan ein unendlich fein vertheilter, schwarzbrauner Niederschlag ausgefällt, welcher aber lange suspendirt bleibt und der Flüssigkeit ein schwärzliches, trübes Aussehen verleiht. Ueber Nacht stehen gelassen, sammelt sich der Niederschlag am Boden des Gefäßes an in Gestalt von Tröpfchen eines schwarzbraunen Oeles, welches unzweifelhaft das schon erwähnte Additionsprodukt  $(C_2H_5)_2SJ_2$  ist<sup>1)</sup>. Gießt man nun die darüberstehende Flüssigkeit ab und setzt etwas verdünnte Kalilauge zu dem Oel, so wird es farblos aufgelöst und Aethylsulfid wird in Freiheit gesetzt. In destillirtem Wasser ist das Oel unlöslich, riecht aber nun stark nach Sulfid, seiner leichten Zersetzlichkeit wegen. Diese Fällung entsteht auch, wenn nur noch Spuren von Aethylsulfid in Schwefelsäure gelöst sind und ist somit als eine empfindliche Reaction zu bezeichnen. Auch sieht man diese Fällung aber in Gestalt einer schimmernden Wolke auftreten in wässrigen Lösungen des Sulfids, z. B. in solchen von 1—2 Tropfen in 50 cbcm. Wasser. Dies beweist, dass Aethylsulfid nicht, wie in allen Handbüchern angegeben ist, in Wasser unlöslich ist. Man könnte glauben, dass das vermeintlich in Wasser gelöste Sulfid bloß darin suspendirt und nicht wirklich gelöst sei; aber dem ist nicht so, denn auch nach monatelangem Stehen

<sup>1)</sup> Rätlike, loc. cit.

von einer solchen wässerigen Lösung tritt die wolkige Fällung nach Zusatz einer  $\frac{n}{20}$ -Jodlösung immer noch ein. Die Grenze der Löslichkeit des Sulfids in Wasser habe ich nicht festgestellt, vermuthete aber, dass es hierin nicht weniger löslich sein wird als das Aethylmercaptan. Methylsulfid und Methyläthylsulfid verhalten sich gegen Jod in fast genau derselben Weise wie Aethylsulfid, nur finde ich, dass die aus verdünnten Lösungen gefällte Jodverbindung des Methylsulfids beim Stehen von selbst wieder in Lösung geht.

Destillirt man Hundeharn, welchen man mit Kalkmilch oder mit einem freien Alkali alkalisch gemacht hat, so kann man im Destillat dieselbe Fällung mit  $\frac{1}{20}$  Normal-Jodlösung erzielen, wie in einer wässerigen Aethylsulfidlösung. Nur ist allerdings in diesem Falle die Reaction keine unzweideutige, da etwas ähnliche wolkige Fällungen bei Zusatz von  $\frac{n}{20}$ -Jodlösungen zu wässerigen Lösungen primärer Amine<sup>1)</sup> entstehen und Schiffer<sup>2)</sup> nachgewiesen hat, dass im Destillat von Hundeharn ein primäres Amin vorkommt.

#### Ueber das Verhalten der salpetrigen Säure zu Aethylsulfid.

Währenddem ich mich bemühte, dass Harnsulfid in seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure zu oxydiren, habe ich beobachtet, dass nach Zusatz eines Tropfen einer 50proc. wässerigen Natriumnitritlösung zu der Lösung des Sulfids, diese sofort eine tiefgrüne Farbe annahm. Die Liebermannsche<sup>3)</sup> Nitroschwefelsäurelösung, wie sie zur Prüfung auf

<sup>1)</sup> Briefliche Mittheilung des Herrn Dr. A. C. Abbott aus dem Hygienischen Institut in Philadelphia über den Nachweis von Aminen im «sewer air» mit  $\frac{n}{20}$ -Jodlösung, welche mich auch veranlasst hat, das von mir bis dahin noch nicht studirte Verhalten einer wässerigen Aethylsulfidlösung gegen Jod näher zu untersuchen.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem., Bd. 4, S. 54.

<sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 20, S. 3231 b. Ich benutzte Natrium- statt Kaliumnitrit bei der Bereitung des Reagenzes.

Thiophene angewandt wird, ist der wässerigen Nitritlösung zur Ausführung diese Farbenreaction vorzuziehen, da man weniger Gefahr läuft, die grüne Farbe durch einen Ueberschuss vom Oxydationsmittel zu zerstören. Wenn man nicht einen grossen Ueberschuss von der Nitroschwefelsäure zusetzt, so bleibt die Farbe mehrere Stunden hindurch ganz unverändert bestehen, über Nacht verschwindet dieselbe aber immer.

Um diese Reaction mit einer Lösung des Harnsulfids zu bekommen, muss man während eines vollen Tages einen Luftstrom durch 5—6 Liter Hundeharn und nur einige ebem. concentrirter Schwefelsäure hindurch streichen lassen, wie auf Seite 275 angegeben. Mit besonderer Sorgfalt ist auch darauf zu achten, dass die mit dem Sulfid beladene Luft möglichst getrocknet wird, bevor sie in die Schwefelsäure geleitet wird, denn nur so bekommt man eine genügend concentrirte Lösung, um die grüne Farbe sofort intensiv zum Vorschein bringen zu können. Schwefelsäure, die weniger lange der Einwirkung des Harnsulfids ausgesetzt war, gibt auch eine deutlich grüne Färbung, nur darf man dann nur soviel Nitrit zusetzen, als an einem Glasstab haften bleibt. Ein Tropfen oder zwei vom reinen Aethylsulfid in concentrirter Schwefelsäure gelöst, gibt natürlich die erwähnte Farbenreaction in ausgezeichneter Weise.

Welche chemischen Vorgänge spielen sich bei dieser Farbenreaction ab? So lange die grüne Farbe anhält, kann man das Sulfid durch Zusatz von Eisstücken oder durch Verdünnen mit Wasser immer wieder in Freiheit setzen. Hat man aber einen Ueberschuss von Nitroschwefelsäurelösung zu der Lösung des Sulfids hinzugesetzt und über Nacht stehen gelassen, so ist das Sulfid nicht mehr durch Verdünnen mit Wasser nachzuweisen, die verdünnte Lösung bleibt geruchlos. Man kann aber leicht nachweisen, dass das Sulfid zu Aethylsulfoxyd ( $C_2H_5)_2SO$  oxydirt worden ist, denn setzt man ein Stück Zink zu einer solchen concentrirten Schwefelsäurelösung des Aethylsulfids oder auch des Harnsulfids, welche man mit Nitroschwefelsäure oxydirt hat und verdünnt nach einiger Zeit mit Wasser, so findet man, dass das Aethylsulfid wieder

in Freiheit gesetzt wird. Es braucht wohl kein weiterer Beweis geliefert zu werden, dass das Aethylsulfid unter der Einwirkung der salpetrigen Säure zu Aethylsulfoxyd oxydirt worden ist. Methylsulfid und Methyläthylsulfid verhalten sich in ganz ähnlicher Weise gegen die Nitroschwefelsäure.

Der Verdacht könnte vielleicht aufkommen, es handle sich bei der eben besprochenen Farbenreaction um Thiophen, welches durch das Auflösen des Sulfids in der concentrirten Schwefelsäure entstanden sei, etwa analog der pyrogenen Synthese des Thiophens von Kékulé<sup>1)</sup>. Aber dass wir es hier gar nicht mit Thiophen zu thun haben, beweist einmal das Ausbleiben jenes Farbenwechsels (grün, blau, purpur), welchen man immer beobachtet, wenn man zu einer frisch hergestellten Schwefelsäurelösung von Thiophen etwas Nitroschwefelsäure setzt, sodann, dass das Thiophen in Schwefelsäure gelöst, in kurzer Zeit die Liebermann'sche Reaction gar nicht mehr gibt, da es sehr bald in die Thiophensulfonsäure übergeht. Zum Ueberfluss sei noch erwähnt, dass Lösungen von einem Sulfid in Schwefelsäure die bekannte Indopheninreaction nicht zeigen, eine Reaction, die doch mindestens ebenso empfindlich, wie die Liebermann'sche zu nennen ist. Auch die Mercaptane zeigen keine ähnliche Farbenreaction, wenn man ihre Lösungen in concentrirter Schwefelsäure, wobei sie bekanntlich in die entsprechenden Alkyldisulfide übergeführt werden, mit Nitroschwefelsäure versetzt. Wenigstens gilt dies für das Aethylmercaptan, das einzige zur Prüfung vorläufig von mir dargestellte Mercaptan. Seine Lösungen in concentrirter Schwefelsäure werden auf Zusatz einiger Tropfen der Nitroschwefelsäure trübe und nehmen einen schmutziggelben Farbenton an.

Wie sich die Sulfide der Reihe  $C_nH_{2n}S$  gegen alle die erwähnten Reagentien verhalten, bleibt noch zu prüfen.

Da sich Methylsulfid, Aethylsulfid und Methyläthylsulfid alle in gleicher Weise verhalten, so ist wohl anzunehmen,

<sup>1)</sup> Siehe v. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 18, S. 217a

dass die beschriebenen Reactionen für alle Sulfide aus der Reihe  $(C_n H_{2n-1})_2 S$  Geltung haben werden.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass die Dämpfe des Aethylsulfids genau wie in dem auf S. 254 beschriebenen Verbrennungsversuch mit feuchtem Sauerstoff gemischt über glühenden Asbest geleitet wurden, und dass sich genau, wie beim Harnsulfid, so auch hier sein Schwefel in Schwefelsäure überführen liess. Bei ungenügendem Zutritt von Sauerstoff entstand auch viel schwefelige Säure.

### Entsteht das Sulfid im Darmkanal?

Da Methylmercaptane<sup>1)</sup> sich unter den Gasen des Dickdarms vorfindet, und da die Mercaptane und Sulfide so nahe verwandt sind, so ergibt sich die Nothwendigkeit, nachzuforschen, ob nicht das Sulfid des Hundeharns auch im Darne seinen Ursprung hat und durch das Eingehen einer Verbindung mit einem bis jetzt unbekanntem Paarling im Stoffwechsel vor der Oxydation geschützt wird. Ich kann über das Resultat der zur Lösung dieser Frage angestellten Versuche kurz berichten, dass sich aus Hundefäces nach dem Mischen mit Kalkmilch kein Sulfid nach der oben beschriebenen Methode gewinnen lässt, und dass sich ein Abnehmen oder gar völliges Verschwinden des Sulfids aus dem Harne, selbst nicht bei einem Hunde erzielen liess, welcher während sechs Tagen nur Wasser bekam und während fernerer drei Tage mittelst Calomel<sup>2)</sup> (8 gr. in drei Tagen) scharf purgirt wurde. Allerdings ist beim Fehlen einer quantitativen Methode für die Bestimmung der Sulfide und bei der fehlenden Gewissheit, dass der Darm des Hundes auch merklich desinficirt war, nicht allzuviel Gewicht auf diesen Versuch am lebenden Thiere zu legen. Aus dem Fehlen des Sulfids in den Fäces kann man auch nicht mit voller Sicherheit behaupten, dass das im Harne gefundene Sulfid nicht in dem Darm ursprünglich gebildet wurde. Es deutet jedoch der Misserfolg der beiden

<sup>1)</sup> L. v. Nencki. Sitzungsber. d. Kais. Akad. in Wien, Mathem. Classe III, Abth. 98, S. 437.

<sup>2)</sup> Baumann. Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 10, S. 129.

Versuche wenigstens auf die Wahrscheinlichkeit hin, dass das Sulfid ein Produkt des Stoffwechsels ist. Es scheint auch der Harn ganz entschieden mehr Sulfid zu liefern nach einer reinen Fleisch-, als nach einer gemischten Diät. Bis jetzt wären meines Wissens Sulfide der gesättigten Alkylradikale nur im Petroleum und im Hundeharn nachgewiesen.

Ueber die Isolirung und Eigenschaften der Verbindung, aus welcher das Sulfid durch Alkalien abgespalten wird, hoffe ich, bald etwas Definitives mittheilen zu können. Auch gedanke ich eine grössere Menge Hundeharn zu verarbeiten, um das Sulfid in reinem Zustande in die Hände zu bekommen. Erst nach der Isolirung dieser Verbindung wird sich etwas Sicheres aussagen lassen über die Mengen, in welchen das Sulfid ausgeschieden wird. Nach den Mengen Schwefelsäure zu urtheilen, welche man bei der Verbrennung des Sulfids bekommt, dürfte mindestens ebensoviel Schwefel in dieser Form als in Form der Thioschwefelsäure ausgeschieden werden, und vielleicht wird sich später herausstellen, dass der ganze bis jetzt nicht identificirte Rest des «neutralen» Schwefels des Hundeharns in Form dieser Verbindung vorhanden ist.

### Ergebnisse.

1. Aus Hundeharn, welcher mit Kalkmilch oder freien Alkalien behandelt wird, entwickelt sich eine flüchtige, penetrant riechende Verbindung, welche Schwefel enthält, von concentrirter Schwefelsäure absorbirt wird und beim Verdünnen oder Neutralisiren dieser Lösung wieder in Freiheit gesetzt wird. Der beim Verdünnen der Schwefelsäurelösungen entstehende Geruch ist von dem des Aethylsulfids ( $C_2H_5$ )<sub>2</sub>S nicht zu unterscheiden. Aethylsulfid verhält sich auch gegen concentrirte Schwefelsäure in ganz derselben Weise.
2. Oxydation der Verbindung mit Permanganat in concentrirter Schwefelsäure liefert Essig- und Schwefelsäure, ein Beweis, dass die Aethylgruppe in ihr enthalten ist. Oxydation des Aethylsulfids unter den gleichen Bedingungen liefert die gleichen Producte.

3. Quecksilberchlorid gibt mit ihr eine Doppelverbindung, welche sich in Bezug auf Geruch, Löslichkeit und Krystallform genau so verhält, wie die Doppelverbindung des Aethylsulfids mit Quecksilberchlorid  $(C_2H_5)_2S \cdot HgCl_2$ .
4. Brom und Jod liefern mit ihr Additionsproducte, welche sich genau so verhalten, wie die Verbindungen dieser Elemente mit Aethylsulfid. Mit Jodjodkaliumlösungen lassen sich noch sehr kleine Mengen von einem Alkylsulfid nachweisen.
5. Nitroschwefelsäure erzeugt in der Schwefelsäurelösung des Harnsulfids eine tiefgrüne Färbung. Die Sulfide der Reihe  $(C_nH_{2n+1})_2S$  verhalten sich gegen dieses Reagenz in ganz der gleichen Weise.
6. Das nachgewiesene Harnsulfid ist Aethylsulfid  $(C_2H_5)_2S$ . Es könnte vielleicht gedacht werden, dass das gemischte Sulfid Methyläthylsulfid  $(CH_3C_2H_5)_2S$  vorliegt, denn bei der Oxydation des letzteren müsste sich auch Essigsäure bilden, und die Kohlensäure, das Oxydationsproduct der Methylgruppe, sahen wir auch bei der Oxydation des Aethylsulfids auftreten. Nun hat aber das reine, mehrmals rectificirte Methyläthylsulfid einen Geruch nach faulem Weisskohl, wie er dem Aethylsulfid gar nicht zukommt, so dass ich glaube, ersteres Sulfid definitiv ausschliessen zu können. Uebrigens würde sich auch durch genaue vergleichende Versuche bei der Oxydation die Frage auf exacte Weise entscheiden lassen.

#### Rein chemische Ergebnisse.

Von mehr speciell chemischem Interesse sind folgende Ergebnisse:

1. Die Oxydation des Aethylsulfids zu Essig- und Schwefelsäure.
2. Seine beträchtliche Löslichkeit in concentrirter Schwefelsäure und die Leichtigkeit, mit welcher man es wieder aus dieser Lösung frei machen kann.

3. Seine Oxydirbarkeit zu Sulfoxyd mittelst Nitroschwefelsäure und seine Farbenreaction mit diesem Reagenz.
4. Seine Löslichkeit in Wasser und der leichte Nachweis seiner verdünnten Lösungen mit Jodjodkaliumlösungen.
5. Der Schmelzpunkt der Doppelverbindung  $(C_6H_5)_2S.HgCl_2$  liegt bei  $119^\circ C$  und nicht, wie angegeben, bei  $90^\circ$ .