

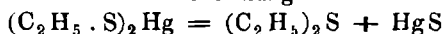
schwersten löslichen Körper kleine, weisse, glänzende, geruchlose, bei 106—107° schmelzende Blättchen, deren Menge zur Analyse nicht hinreichte. Bei einem zweiten, unter gleichen Bedingungen und ebenfalls mit 25 g sulfonsaurem Salze angestellten Versuche resultirte (wiederum neben relativ wenig Benzol und viel Toluol) wahrscheinlich der gleiche Körper, welcher aber nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 110° schmolz. In beiden Fällen enthielt der Retortenrückstand, neben Kaliumsulfid, benzoësaures Salz, als wesentlichstes Zersetzungsprodukt.

### 318. Robert Otto: Ueber das Verhalten des Quecksilber- und Bleiäthylmercaptids bei höherer Temperatur.

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Bereits vor Jahren hat einer meiner damaligen Schüler, Hr. R. Schiller, auf meine Veranlassung und in Auknüpfung an eine frühere von mir und Dreher gemeinschaftlich veröffentlichte, kleine Arbeit: „Ueber Umwandlung von Thiophenol in Phenylbisulfid“<sup>1)</sup> das Verhalten der Quecksilber- und Bleiverbindung des Aethylmercaptans untersucht; da aber die Versuchsergebnisse kaum etwas Besonderes darboten, vielmehr lediglich die Analogie zwischen diesen Verbindungen und den entsprechenden Phenylderivaten constatirten, so unterblieb die Veröffentlichung derselben. Nachdem ich nun aber in der verbreiteten „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“ von V. v. Richter auf Seite 129 (2. Aufl.) bei den allgemeinen Bemerkungen über Mercaptane und Thioäther die Angabe finde, dass die Schwefeläther auch aus den Mercaptanen durch Erhitzen ihrer Quecksilberverbindungen erhalten werden können und dabei die Gleichung:



aufgestellt sehe, scheint es mir denn doch angezeigt, die Schiller'schen Beobachtungen, so weit ich dieselben noch aus den mir vorliegenden Aufzeichnungen entnehmen kann, zu veröffentlichen.

Beim Erhitzen von Quecksilberäthylmercaptid in Weingeist und im geschlossenen Rohre kurze Zeit auf 180—190°, zerlegte sich die Verbindung glatt in metallisches Quecksilber und Aethyldisulfid, welches, aus der alkoholischen Lösung mit Wasser gefällt, zwischen 150 und 151° siedete (als Siedepunkt von  $(C_2H_5)_2S_2$  wird 151° angegeben) und in alkoholischer Lösung mit Sublimat einen krystallinischen, der Formel  $C_2H_5\{S_2, HgCl_2$  entsprechend zusammengesetzten Niederschlag gab.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 154, 178.

0.3100 g desselben lieferten 0.1829 HgS = 50.9 pCt. Hg (die Formel verlangt 50.9 pCt. Hg).

Bildung von Schwefelquecksilber fand unter diesen Umständen nicht, oder höchstens in ganz geringen Mengen statt. In trockenem Zustande zersetzte sich das Mercaptid ungefähr bei derselben Temperatur, wie im geschlossenen Rohre unter Weingeist, und wesentlich in derselben Weise, jedoch entstand etwas mehr Schwefelquecksilber, aber immer nur eine Menge, welche gegenüber der des sich abspaltenden metallischen Quecksilbers, verschwindend klein war <sup>1)</sup>.

Hiernach gehört das Quecksilberäthylsulfhydrat in die Kategorie derjenigen Mercaptide, welche sich bei höherer Temperatur, wie z. B. die entsprechende Phenylverbindung, in Metalle und Alkyldisulfide und nicht, wie die Quecksilberverbindungen des Paratoluolsulfhydrats und Benzylsulfhydrats, in Schwefelmetalle und Alkylsulfide spalten.<sup>2)</sup>

Das aus Alkohol in kleinen, gelben, glänzenden Blättchen krystallisierende und bei 150° ohne Zersetzung schmelzende Bleiäthylmercaptid wurde beim Erhitzen im geschlossenen Rohre in Alkohol auf 180—190° in Schwefelblei und Aethylsulfür zerlegt, verhielt sich also wie die Bleimercaptide überhaupt bei höherer Temperatur. Die aus dem so entstandenen Aethylsulfür dargestellte Quecksilberchloridverbindung entsprach der Formel  $\left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} S, HgCl_2$ .

1.1182 g derselben gaben 0.7186 HgS = 55.4 pCt. Hg, d. i. die theoretische Menge.

### 319. R. Otto: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf aromatische Mercaptane.

[Vorgetragen von Hrn. Tiemann.]

(Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Als ich unlängst in der Literatur nach Angaben in Betreff der Einführung der Gruppe SO<sub>2</sub>.OH in Mercaptane und verwandte Verbindungen suchte, fand ich, dass auf Veranlassung von J. Wislicenus,

<sup>1)</sup> Nach einer Angabe von Zeise (Ann. Chem. Pharm. 11, 1), welche auch in den Artikel „Aethylsulfhydrat“ des „Neuen Handwörterbuches der Chemie“ übergegangen ist, soll sich das Mercaptid bereits bei 130° zu zersetzen beginnen und schliesslich völlig in ein überdestillirendes Oel und zurückbleibendes Quecksilber und Schwefelquecksilber zerfallen. Schiller beobachtete wiederholt, dass sich von Quecksilbermercaptid schon bei der Temperatur, bei welcher es eben schmilzt, etwas Quecksilber abspaltete, ja dass die Verbindung schon beim Erwärmen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von Weingeist in mehr oder weniger hohem Grade diese Zersetzung erlitt.

Den Schmelzpunkt des Quecksilberäthylmercaptids finde ich überall irrtümlich bei 86° angegeben, er liegt aber bei 76°.

<sup>2)</sup> Vergl. a. a. O.