

0.3100 g desselben lieferten  $0.1829 \text{ HgS} = 50.9 \text{ pCt. Hg}$  (die Formel verlangt  $50.9 \text{ pCt. Hg}$ ).

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  $150^{\circ}$  ohne Zersetzung schmelzende Bleiäthylmercaptid wurde beim Erhitzen im geschlossenen Rohre in Alkohol auf  $180\text{--}190^{\circ}$  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  $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{S, HgCl}_2$ .

1.1182 g derselben gaben  $0.7186 \text{ HgS} = 55.4 \text{ pCt. Hg}$ , 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.)

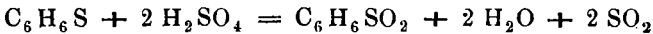
Als ich unlängst in der Literatur nach Angaben in Betreff der Einführung der Gruppe  $\text{SO}_2 \cdot \text{OH}$  in Mercaptane und verwandte Verbindungen suchte, fand ich, dass auf Veranlassung von J. Wislicenus,

<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  $130^{\circ}$  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  $86^{\circ}$  angegeben, er liegt aber bei  $76^{\circ}$ .

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

R. Brunner <sup>1)</sup> zum Zweck der Darstellung einer Thiophenolsulfonsäure Benzolsulphydrat mit kalter, concentrirter Schwefelsäure behandelt hat und aus der unter Abspaltung von viel schwefliger Säure sich bilden, prachtvoll blaugefärbten Lösung durch Verdünnung mit Wasser, wodurch die blaue Färbung aufgehoben wurde, einen schwach röthlich gefärbten, in englischer Schwefelsäure wieder mit blauer Farbe löslichen, schwach sauren Körper fällte, welcher bei der Analyse „ungefähr zu der Formel  $C_6H_6SO_2$  stimmende Zahlen“ ergab. Die Bildung dieses Körpers, dessen Isomerie mit der benzolschwefligen Säure er für möglich hielt, wird in jener Notiz durch die Gleichung:



interpretirt. Da einer gütigen, brieflichen Mittheilung des Hrn. Wislicenus zufolge, der fragliche Körper damals nicht weiter untersucht wurde, ausserdem die Angaben in Betreff der in Rede stehenden Reaktion mit der von mir resp. in Gemeinschaft mit R. Schiller und H. Beckurts <sup>2)</sup> ermittelten Thatsache, dass sowohl durch Schwefelsäureanhydrid als auch durch Schwefelsäurechlorhydrin Thiophenol und dessen nächsten Verwandte zunächst unter Abspaltung von Wasser und Schwefligsäure resp. auch Salzsäure in Disulfide verwandelt werden, einigermassen im Widerspruche zu stehn schien und endlich Stenhouse in seiner zweiten Abhandlung „Ueber die Produkte der trockenen Destillation der sulfobenzolsauren Salze“ <sup>3)</sup> auch durch Einwirkung von gewöhnlicher Schwefelsäure auf Phenylsulphydrat nur Phenyldisulfid erhalten haben will, so hielt ich es für angezeigt, den Verlauf der fraglichen Reaktion durch neue Versuche festzustellen. Indem ich von einer detaillirten Beschreibung derselben glaube Abstand nehmen zu können, berichte ich nur, dass völlig in Uebereinstimmung mit der Beobachtung von Stenhouse Phenylsulphydrat schon in der Kälte, wenn auch langsam, weit leichter bei gelindem Erwärmen durch gewöhnliche Schwefelsäure (ungefähr 1 Vol.), ohne Bildung von Nebenprodukten in bei 60—61° schmelzendes Phenyl-disulfid verwandelt wird. Die Neigung des Mercaptans in Disulfid überzugehen, ist so beträchtlich, dass selbst auf mit etwas Wasser verdünnte Schwefelsäure das Thiophenol reducirend wirkt, vorausgesetzt, dass man ein wenig erwärmt. Lässt man einen Ueberschuss von Schwefelsäure oder rauchende Schwefelsäure reagiren und erwärmt stärker, so bildet sich neben Phenyl-disulfid eine geringe Menge eines gelblich weissen, in Alkohol und Aether so gut wie unlöslichen

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte IV, 984.

<sup>2)</sup> Vergl. Schiller und Otto: Verhalten des Benzolsulphydrats und Paratoluolsulphydrats gegen  $SO_3$ , diese Berichte IX, 1638 und Beckurts und Otto: Zur Kenntniss der Wirkungsweise des Schwefelsäuremonochlorhydrins, ebenda-selbst XI, 2061.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 149, 247.

Körpers, dessen Natur nicht näher ermittelt wurde. Dieser Körper, dessen Entstehung ich schon früher bei meinen Versuchen über Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Thiophenol beobachtete, hängt hartnäckig dem Disulfid an und scheint die normale Krystallisationsfähigkeit desselben zu beeinträchtigen<sup>1)</sup>. Wird endlich das Gemisch von Säure und Mercaptan erhitzt, so entstehen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche, amorphe, dunkel gefärbte Zersetzungsprodukte, deren Untersuchung für mich bei dieser Veranlassung kein Interesse darbot.

Was ich in Bezug auf Phenylsulphydrat sagte, gilt nun ebenfalls, mutatis mutandis, für Paratoluolsulphydrat und Benzylsulphydrat, wovon ich mich durch weitere Versuche überzeugte. Auch durch Schwefelsäurechlorhydrin ( $\frac{1}{2}$  Molekül) wird Benzylsulphydrat nach Gleichung:

$$2 \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{H} \end{matrix} \} \text{S} + \text{SO}_2 \} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{matrix} = \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{matrix} \} \text{S}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$$

in Disulfid verwandelt.

### 320. R. Otto: Ueber die sogenannte Beckurts'sche Toluolmetasulfonsäure.

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

Bekanntlich hat vor einiger Zeit C. Fahlberg<sup>2)</sup> die Richtigkeit der Behauptung von H. Beckurts<sup>3)</sup>, dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol ausser der Para- und Orthosäure auch eine mit der von Müller, Pagel und v. Pechmann erhaltenen identische Säure, die Toluolmetasulfonsäure entstehe, bestritten und das sogenannte Beckurts'sche Toluolmetasulfamid auf Grund von hier nicht zu erörternden Beobachtungen für ein Gemenge von Toluolparasulfamid und Toluolorthosulfamid angesprochen.

Von Hrn. Beckurts, welcher sich begreiflich aus persönlichen und sachlichen Gründen sehr für die Klarstellung der betreffen-

<sup>1)</sup> Ich beobachtete wiederholt, dass sobald sich der oben erwähnte Körper gebildet hatte, das Phenylsulfid sich nicht in den glänzenden Nadeln aus seiner alkoholischen Lösung abschied, in welchen es sonst so ausnehmend leicht krystallisiert, sondern in matten, weissen, krümligen Formen und dann erst durch wiederholtes Umkrystallisiren die normale Form annahm, so dass ich anfangs glaubte, es gar nicht mit Phenylsulfid zu thun zu haben. Auch Schwefel kann sich übrigens dem Disulfid beinengen, wenn man das Gemisch von Säure und Thiophenol stark erwärmt, denn Gräbe hat bekanntlich nachgewiesen („Ueber einige Diphenylbildungen innerhalb des Moleküls“, Ann. Chem. Pharm. 174, 177), dass Benzoldisulfid bei höherer Temperatur sich in Schwefel und Sulfid zerlegt.

<sup>2)</sup> Ueber das flüssige Toluolsulfochlorid und die sog. Beckurts'sche Toluolmetasulfonsäure. Diese Berichte XII, 1048.

<sup>3)</sup> Zur Kenntniss der Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol. Diese Berichte X, 943.