

Essigsäure-Mercurmonomethyl. — Man schließt Quecksilberdimethyl *) mit Essigsäure in ein Rohr ein und erhitzt eine Stunde auf 120 bis 130°. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Methylwasserstoff. Die Essigsäureverbindung bildet aus heissem Eisessig krystallisirt prachtvoll atlasglänzende, oft mehrere Linien große weisse dünne rhombische Blättchen oder Tafeln, die bei 142 bis 143° schmelzen, einen eigenthümlichen widrigen, lange in der Nase haftenden Geruch besitzen, in kochendem Wasser und kalter Essigsäure so gut wie unlöslich sind, sich leichter in siedender Essigsäure und Weingeist lösen und mit den Wasserdämpfen flüchtig sind.

Gegen Salzsäure, Schwefelammonium, Jod verhält sich die Verbindung wie die entsprechenden aromatischen Körper.

Essigsäure-Mercurmonoäthyl. — Darstellung wie die der Methylverbindung, welcher sie auch in ihrer Krystallform und sonstigen Eigenschaften vollständig gleicht. Sie schmilzt bei 178°.

76) Ueber die Darstellung organischer Schwefelverbindungen mittelst unterschwefligsauren Natriums;
von *Demselben*.

Mit dem Studium der Einwirkung von unterschwefligsaurem Natrium auf verschiedene Gruppen organischer Ver-

*) Dasselbe war wie die entsprechende Aethylverbindung durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Jodmethyl (resp. -äthyl) unter Zusatz von Essigäther nach Frankland u. Duppa's Vorschrift bereitet worden.

bindungen Behufs Ueberführung derselben in schwefelhaltige Abkömmlinge beschäftigt, fand ich in einer in dem Archiv für Pharmacie [2] CXXVII, 73 (auch Zeitschr. f. Chemie, N. F., II, 543) enthaltenen Notiz, dafs A. Fröhde denselben Gegenstand zu bearbeiten begonnen und über die Ergebnisse seiner Versuche ausführliche Mittheilungen in Aussicht gestellt hatte.

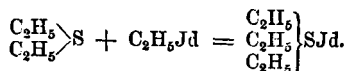
Durch Erhitzen von essigsaurem Blei mit entwässertem unterschwefligsaurem Natrium erhielt er Thiacetsäure, und auf dieselbe Weise aus äthylschwefelsaurem Calcium Schwefeläthyl. Bei Einwirkung von unterschwefligsaurem Natrium auf Essigäther im geschlossenen Rohre entstand Schwefligsäure-Aethyläther.

In Folge dieser Angaben habe ich meine Versuche sistirt. Die folgenden Notizen mögen jedoch hier Platz finden.

Erhitzt man *Aethylalkohol* 20 Stunden im geschlossenen Rohre mit einer heifs gesättigten Auflösung von unterschwefligsaurem Natrium, so ist ein Theil des Aethylalkohols in Aethylsulphydrat umgewandelt. Das von der Salzlösung bei gelindem Erwärmen abzutreibende Destillat besitzt den widerwärtigen Geruch des Mercaptans, löst Quecksilberoxyd auf und giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag. Es wird jedoch nur ein kleiner Bruchtheil des Alkohols in Sulphydrat übergeführt.

Erhitzt man *Jodäthyl* mit einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natrium im geschlossenen Rohre auf 150° 2 Stunden, so wird dasselbe unter gleichzeitiger Bildung von Jodnatrium in schwefelhaltige Abkömmlinge übergeführt. Das auf der Salzlösung schwimmende Product enthielt Aethylsulphydrat, Aethylsulfür, aufser diesen aber jodhaltige, nicht unzersetzt destillirbare Körper, welche ich nicht näher untersucht habe. Unter diesen wird wahrscheinlich Triäthylsulf-

jodür gewesen sein, welches sich nach Oefele *) bekanntlich durch Einwirkung von Jodäthyl auf Einfach-Schwefeläthyl bildet :



Eben so kann *Chlorbenzyl* ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$) durch Kochen mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium unter gewöhnlichem Drucke oder im geschlossenen Rohre in schwefelhaltige Producte übergeführt werden. Man erhält ein bräunliches dickflüssiges, schwach nach bitteren Mandeln riechendes, viel freien Schwefel enthaltendes Oel, welches bei der Destillation unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff kleine Mengen Benzylsulfhydrat und Toluol, vorwiegend

Toluylen $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH} \\ || \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH} \end{array}$ liefert.

Bei sehr hoher Temperatur destillirt schliesslich Thionessal und Tolallylsulfür über.

Dieses sind die Producte, welche beim Erhitzen aus Benzylsulfür und Benzylsulfhydrat entstehen **). Hiernach darf man wohl auf die Bildung dieser Verbindungen bei Einwirkung von unterschwefligsaurem Natrium auf Chlorbenzyl schliessen.

Greifswald, am 18. August 1869.

*) Vgl. Jahresbericht für Chemie f. 1863, 482 ; f. 1864, 478. Auch Saytzeff, über Trimethylsulfinjodür, daselbst f. 1867, 541.

**) Vgl. C. Märker, über einige schwefelhaltige Abkömmlinge des Toluols; diese Annalen CXXXVI, 75.