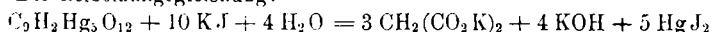


0.4663 g Sbst. (Präp. I) entsprach 14.4 cem 0.1023-n. Salzsäure.

0.3092 g Sbst. (Präp. I) entsprach 9.6 cem 0.1023-n. Salzsäure.

Die Zersetzungsgleichung:



verlangt 4.0 Äquivalente pro Molekel (= 1302); die Titrationsen geben 4.11 resp. 4.14.

Man sieht, daß von einem Oxyquecksilberessigsäureanhydrid die Rede nicht sein kann, und nähere Angaben seitens der HHrn. Schrauth und Schoeller hinsichtlich der Bildung dieses Körpers bei der nämlichen Reaktion scheinen deshalb wünschenswert.

Beim Vergleich der früheren Mitteilung¹⁾ über diesen Gegenstand mit der heutigen wird es vielleicht auffällig sein, daß in jener sämtliche Quecksilbermalonsäurederivate lufttrocken und krystallwasserhaltig analysiert wurden, während sie hier erst getrocknet wurden. Wir wurden dazu gezwungen, weil es uns im hiesigen Laboratorium nicht gelang, die Körper lufttrocken mit wohl charakterisiertem Krystallwassergehalte zu erhalten.

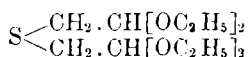
Übrigens hat es sich ergeben, daß außerordentlich kleine Abänderungen der Versuchsbedingungen ganz unerwartete große Änderungen in der Zusammensetzung der erhaltenen Körper veranlassen können. Diese Frage soll deshalb gelegentlich näher untersucht werden.

162. Emil Fischer: Notiz über Acetalsulfid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. März 1909.)

Um die dem Aminoacetal und Oxyacetal entsprechende Mercaptoverbindung $\text{HS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, die für die Synthese von komplizierteren Schwefelkörpern dienen sollte, zu gewinnen, habe ich vor vielen Jahren Hrn. Viktor Hänisch²⁾ veranlaßt, die Wechselwirkung zwischen Chloracetal und Kaliumsulfhydrat zu untersuchen. Ihre Isolierung gelang nicht. Dagegen wurde das Sulfid des Acetals,



gewonnen.

Ich habe die Versuche in neuerer Zeit etwas erweitert und will sie in Rücksicht auf die kürzlich erfolgte Veröffentlichung der HHrn. L. Wolff und R. Marburg: »Über Diacetylamin und Triacetylamin«³⁾ mitteilen, da ich nicht in der Lage bin, sie fortzusetzen.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 2581 [1902].

²⁾ V. Hänisch, Inaugural-Dissertation. Berlin 1894.

³⁾ Ann. d. Chem. **363**, 169 [1903].

Man erhält die Verbindung beim Erhitzen von Chloracetal mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Kaliumsulfid oder Kaliumsulfhydrat auf 120—150°. Am bequemsten wird die Operation bei Anwendung von neutralem Sulfid. Dem entspricht folgende Vorschrift:

50 g Chloracetal und eine sehr konzentrierte wäßrige Lösung von Kaliumsulfid, die mindestens das Doppelte der berechneten Menge Kaliumsulfid enthält, werden mit soviel Alkohol versetzt, daß eine klare Mischung entsteht und dann die Flüssigkeit 9—10 Stunden im Autoklaven auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Chlorkalium abgesaugt, mit wenig Alkohol nachgewaschen und das Filtrat zur Verjagung des Alkohols unter vermindertem Druck eingedampft. Den Rückstand verdünnt man mit viel Wasser und nimmt das gefällte Öl mit Äther auf. Beim Verdampfen des Äthers bleibt ein rotbraunes Öl, das unter 10—20 mm Druck fraktioniert destilliert wird.

Nach 3-maliger Fraktionierung siedete das Präparat unter 11 mm Druck zwischen 143—147° als farblose Flüssigkeit. Ganz konstant wurde der Siedepunkt nicht erhalten. Bei 750 mm kochte dasselbe Präparat unter teilweiser Zersetzung bei ungefähr 280° (korr.). Die Ausbeute an einmal destilliertem, noch schwach gelbem Sulfid betrug 33 g oder 75% der Theorie und ging bei der zweiten Fraktionierung auf 27 g zurück.

0.1506 g Sbst.: 0.2975 g CO₂, 0.1296 g H₂O. — 0.2830 g Sbst.: 0.5614 g CO₂, 0.2546 g H₂O. — 0.2007 g Sbst.: 0.1777 g BaSO₄.

C₁₂H₂₆O₄S (266.26). Ber. C 54.08, H 9.84, S 12.04.

Gef. » 53.88, 54.10, » 9.63, 10.06, » 12.16.

Bezüglich der Elementaranalyse ist zu bemerken, daß die Substanz ziemlich schwer verbrennt, und daß sie deshalb im Bajonnetrohr mit Bleichromat recht langsam erhitzt wurde.

In Wasser löst sich das Acetalsulfid in recht merklicher Menge und wird durch Kochsalz daraus abgeschieden. Es ist in den gewöhnlichen organischen Solvenzien sehr leicht löslich.

In flüssiger Luft erstarrt es zu einer amorphen Masse. Der Geruch der reinen Flüssigkeit ist schwach und nicht charakteristisch. Beim Kochen mit Wasser wird er erheblich stärker und erinnert an andere, höher molekulare Sulfide. Schon durch 1-prozentige Salzsäure (etwa 10-fache Menge) wird das Sulfid bei 100° rasch gelöst und verändert. Der Geruch verschwindet, und es entsteht eine farblose Flüssigkeit, die in der Wärme alkalische Kupferlösung verändert und ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels reduziert.