

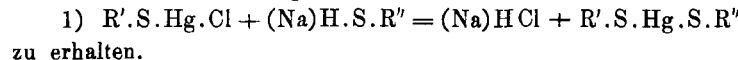
66. H. Lecher: Über das Phenylmercapto-quecksilberchlorid.

[Aus dem Chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. Februar 1920.)

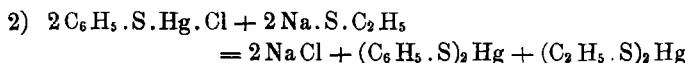
Vor mehreren Jahren kündigte ich in meiner Arbeit über das Thienol-quecksilber, $C_6H_5.S.Hg.S.C_6H_5$ ¹⁾, eine experimentelle Untersuchung der Frage an, auf welchem Wege die Dissoziation genannter Verbindung in Diphenyldisulfid + Quecksilber vor sich geht. Es sollte untersucht werden, ob diese Spaltung unter Zwischenbildung von freien Radikalen $C_6H_5.S\cdot\cdot\cdot$ erfolgt.

Aufklärung hierüber erhoffte ich von einer Untersuchung der Dissoziation gemischter Quecksilbermercaptide. Ich erwartete, solche leicht nach der Gleichung:



Als Ausgangsmaterial des Typus $R'.S.Hg.Cl$ wählte ich das Phenylmercapto-quecksilberchlorid, $C_6H_5.S.Hg.Cl$, welches bereits von C. Vogt²⁾ kurz beschrieben wurde. Zu meiner Überraschung ist es mir indes nicht gelungen, mit dieser Verbindung die Reaktion 1) zu realisieren. Bei der Umsetzung des Phenylmercapto-quecksilberchlorids mit Mercaptanen oder Alkalimercaptiden entstanden stets Gemische von Quecksilbermercaptiden; niemals konnte ein einheitliches gemischtes Mercaptid $R'.S.Hg.S.R''$ gefaßt werden.

Die Trennung verschiedener Quecksilbermercaptide voneinander ist schwierig, da diese Verbindungen gegenseitig ihre Löslichkeiten ungewöhnlich stark beeinflussen³⁾. Doch konnte für die Umsetzung von Phenylmercapto-quecksilberchlorid mit Natrium-äthylmercaptid festgestellt werden, daß sie im wesentlichen nach der Gleichung:



verläuft. Ob daneben auch geringe Mengen des gemischten Mercaptids $C_6H_5.S.Hg.S.C_2H_5$ entstehen, konnte nicht entschieden werden.

Dieses Resultat könnte die Vermutung nahelegen, die Formulierung $C_6H_5.S.Hg.Cl$ sei unzutreffend und durch die Formel $(C_6H_5.S)_2Hg$, $HgCl_2$, zu ersetzen.

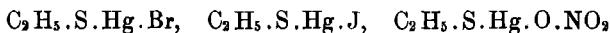
Für analoge Quecksilberverbindungen von Mercaptanen finden wir in der Literatur bald die eine, bald die andere Schreibweise be-

¹⁾ B. 48, 1425 [1915].

²⁾ A. 119, 147 [1861].

³⁾ Vergl. den experimentellen Teil.

vorzugt¹⁾). K. A. Hofmann und W. O. Rabe²⁾ entschieden sich auf Grund des Verhaltens der Verbindungen

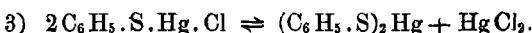


gegen Ammoniak für die einfache Formulierung. Molekulargewichtsbestimmungen derartiger Verbindungen, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit öfters zur Isolierung von Mercaptanen benutzt wurden, liegen nicht vor.

Eine Bestimmung der Siedepunktserhöhung von Essigester durch Phenylmercapto-quecksilberchlorid ergab nun Werte, welche auf die einfache Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{.S.Hg.Cl}$ stimmten.

Dieser Widerspruch zwischen dem Resultat der Molekulargewichtsbestimmung einerseits und dem Ergebnis der Umsetzung mit verschiedenen Mercaptanen, bzw. Alkalimercaptiden andererseits konnte in befriedigender Weise aufgeklärt werden.

Ich habe nämlich festgestellt, daß eine Lösung von Phenylmercapto-quecksilberchlorid dieses nur zum Teil als solches, teilweise aber Thiophenolquecksilber und Quecksilberchlorid enthält; in diesen Lösungen herrscht also das Gleichgewicht:



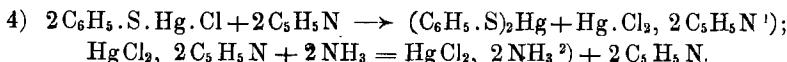
Mischt man Lösungen äquivalenter Mengen Thiophenol-quecksilber und Quecksilberchlorid, so krystallisiert beim Abkühlen oder Eindampfen Phenylmercapto-quecksilberchlorid aus, welches schwerer löslich ist als Quecksilber-phenylmercaptid oder gar Sublimat.

Schüttelt man umgekehrt Lösungen von Phenylmercapto-quecksilberchlorid in organischen Solventien mit Kochsalzlösung aus, so geht in die wäßrige Schicht Quecksilberchlorid, während im organischen Medium Thiophenol-quecksilber nachgewiesen werden kann. Arbeitet man in Essigester-Lösung und schüttelt die heiße Lösung einmal aus, so kann das Mercapto-quecksilberchlorid fast quantitativ in Quecksilberchlorid + Quecksilbermercaptid übergeführt werden.

Leitet man in eine Lösung des Phenylmercapto-quecksilberchlorids in Pyridin Ammoniak ein, so fällt Quecksilberchlorid als Präcipitat aus, während Thiophenol-quecksilber gelöst bleibt:

¹⁾ C. Vogt z. B. formuliert die aus Thiophenol und Quecksilberchlorid erhaltene Verbindung als Doppelsalz $(\text{C}_6\text{H}_5\text{.S})_2\text{Hg} + \text{HgCl}_2$ (l. c.).

²⁾ Z. a. Ch. 17, 27 und 33 [1898].



Die Existenz des Gleichgewichtes 3) erklärt in einfacher Weise das Verhalten des Phenylmercapto-quecksilberchlorids gegen Mercaptane oder Alkalimercaptide. Diese bevorzugen bei der Einwirkung das nach 3) vorhandene Quecksilberchlorid und entfernen es dabei aus dem Gleichgewicht; so tritt ein Zerfall des Phenylmercapto-quecksilberchlorids in Thiophenol-quecksilber einerseits und in das Reaktionsprodukt aus Mercaptan (oder Mercaptid) und Quecksilberchlorid anderseits ein. In dieser Weise ist die Umsetzung 2) zu deuten.

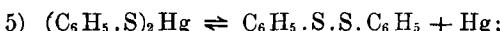
Analoge Überlegungen für die Reaktion zwischen Thiophenol und Quecksilberchlorid führen zu dem experimentell nachgeprüften Schluß, daß es hier nur von den stöchiometrischen Verhältnissen abhängt, inwieweit $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S})_2\text{Hg}$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{Hg} \cdot \text{Cl}$ entstehen.

Für die Synthese eines gemischten Quecksilbermercaptids (Gleichung 1) wird demnach nur ein Mercapto-quecksilbersalz in Betracht kommen, welches in Lösung keine partielle Umsetzung zu Quecksilbermercaptid + Quecksilbersalz erleidet. Es ist möglich, daß aliphatische Verbindungen, wie z. B. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{Hg} \cdot \text{Br}$, dieser Forderung genügen. Auf Grund der Beobachtungen von Hofmann und Rabe³⁾ über das Verhalten dieser Verbindungen gegen Ammoniak läßt sich eine solche Prognose stellen.

Versuche in dieser Richtung sind von mir noch nicht gemacht worden. Denn ich habe später den eingangs angedeuteten Zweck der Synthese gemischter Quecksilbermercaptide auf andere Weise⁴⁾ erreicht.

Übrigens würde erst die Synthese eines gemischten Mercaptids die Formulierung $\text{R}' \cdot \text{S} \cdot \text{Hg} \cdot \text{Cl}$ sicherstellen. Meine Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Essigester beweist die einfache Formel nicht, da Phenylmercapto-quecksilberchlorid unter diesen Versuchsbedingungen sehr weitgehend in Quecksilberchlorid + Quecksilbermercaptid gespalten ist.

Das Thiophenol-quecksilber zerfällt beim Erhitzen teilweise in Diphenyldisulfid und Quecksilber:



die Reaktion ist reversibel, wie ich seinerzeit⁵⁾ bewiesen habe.

¹⁾ Literatur: Gmelin-Krauts Handb. d. anorg. Chemie, 7. Aufl., Bd. V, 2, S. 920ff.

²⁾ Vergl. J. Schroeder, Z. a. Ch. 44, 11 [1905] und den experimentellen Teil vorliegender Arbeit. ³⁾ l. c.

⁴⁾ Vergl. die folgende Mitteilung: »Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels, III.« ⁵⁾ B. 48, 1427 [1915].

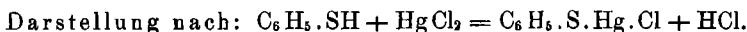
Nunmehr fand ich, daß sich Phenylmercapto-quecksilberchlorid völlig analog verhält. Beim Erhitzen zeigt die Verbindung zunächst ähnliche Thermochromie-Erscheinungen wie das Thiophenol-quecksilber und schmilzt dann bei 191.5°, wobei es sich größtenteils in Diphenyldisulfid und Quecksilberchlorür zersetzt. Ein kleiner Teil bleibt aber immer unzersetzt, und man kann umgekehrt aus Kalomel und Diphenyldisulfid in der Hitze geringe Mengen Phenylmercapto-quecksilberchlorid erhalten. Auch diese Reaktion ist also reversibel:



Hrn. Dr. E. Boersch, der einige Versuche ausführte, spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

Versuche.

Phenylmercapto-quecksilberchlorid:



Eine alkoholische Thiophenol-Lösung wird zu einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid gegossen. Man verwendet etwas mehr als die berechnete Menge Sublimat. Beim Mischen tritt leichte Erwärmung ein, und es fällt fast die berechnete Menge Phenylmercapto-quecksilberchlorid aus. Die Substanz wird aus Xylol oder Essigester, in größerer Menge vorteilhafter aus Isoamylacetat umkristallisiert.

Farblose Prismen aus Essigester, große perlmutterglänzende Kry stallblätter aus Isoamylacetat. In größerer Masse hat die Substanz einen deutlichen Stich ins Grüngelbe.

Färbt sich beim Erhitzen allmählich gelb, beginnt bei etwa 188° zu sintern und schmilzt bei 191.5°, wobei Zersetzung in geschmolzenes Diphenyldisulfid und darin suspendiertes Kalomel eintritt.

0.2953 g Sbst.: 0.2000 g SO_4Ba . — 0.3326 g Sbst.: 0.2245 g HgS .

$C_6H_5ClSHg = 344.9$. Ber. S 9.29, Hg 58.11.

Gef. » 9.30, » 58.20.

Zur ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung wurde das Äthylacetat nach Beckmanns Vorschrift¹⁾ gereinigt und die für so behandelten Ester angegebene Konstante 27.9¹⁾ der Berechnung zugrunde gelegt.

Verwendete Substanzmenge	Verwendeter Essigester	Siedepunkts-erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht
0.0628 g	13.96 g	0.037°	343
0.0891 »	13.39 »	0.056°	336
0.0885 »	13.28 »	0.059°	319

¹⁾ Ph. Ch. 58, 557 [1907].

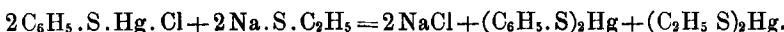
Die Substanz ist in den üblichen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslich. Relativ gut ist die Löslichkeit in heißem Xylo, in kochendem Essigester (ca. 1%) und in siedendem Isoamylacetat (ca. 3%).

Dagegen löst sich das Phenylmercapto-quecksilberchlorid spielend in Pyridin. Ich habe überhaupt beobachtet, daß Pyridin für die Mercaptide der Schwermetalle das Lösungsmittel par excellence ist.

Konz. Salzsäure zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Quecksilberchlorid und Thiophenol, das sich in öligen Tropfen abscheidet. Beim Aufkochen geht das Thiophenol rasch mit den Wasserdämpfen fort, und man erhält eine klare salzaure Lösung von Quecksilberchlorid. Eine so bereitete Lösung diente zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers.

Thermochromie: Die krystallisierte Substanz ist bei gewöhnlicher Temperatur fast farblos, bei 125° schwach grüngelb, bei 170° wie feste Pikrinsäure gefärbt. Beim Abkühlen verschwindet die Vertiefung der Farbe wieder völlig. Die Substanz ist hierbei chemisch unverändert geblieben, da sie sich auch nach vorhergegangenem Erhitzen klar in Pyridin löst, womit die Abwesenheit von Kalomel erwiesen ist.

Umsetzung mit Natrium-äthylmercaptid nach:



2.3 g Natrium wurden in 75 ccm Alkohol gelöst; diese Lösung wurde unter Kühlung mit einer Mischung von 6.2 g Äthylhydrosulfid (Kahlbaum) und 75 ccm Alkohol versetzt. Dann wurden 34.5 g Phenylmercapto-quecksilberchlorid eingetragen und noch 100 ccm Alkohol zugefügt. Dieses Reaktionsgemisch ($\frac{1}{10}$ Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}$, $\frac{1}{10}$ Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{S.Hg.Cl}$) wurde 2 Tage auf der Maschine geschüttelt.

Der weiße Niederschlag wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und dann mit Wasser vom Kochsalz befreit; schließlich auf Ton und im Vakuum getrocknet: 32.0 g Mercaptidgemisch.

Schmelzpunkte:

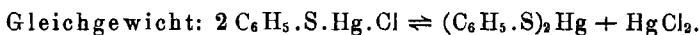
Erhaltenes Mercaptidgemisch	Gemisch auf $1(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{Hg}$	Gemenge der beiden Gemische
Beginnt bei 45° zu sintern und schmilzt von 58—100°	Beginnt bei 42° zu sintern und schmilzt von 43—92°	Beginnt bei 40° zu sintern und schmilzt von 45—99°.

Alle Versuche, aus dem Mercaptidgemisch die Komponenten quantitativ herauszuholen, scheiterten.

Das Quecksilber-äthylmercaptid besitzt keine genügende Dampftension, um sich durch überhitzten Wasserdampf oder im extremen Hochvakuum bei einer Temperatur destillieren zu lassen, bei welcher noch keine Zersetzung stattfindet. Dies wurde durch besondere Versuche festgestellt.

Die fraktionierte Krystallisation des Gemisches wird dadurch fast unmöglich gemacht, daß die gleichzeitige Anwesenheit beider Mercaptide ihre Löslichkeit in allen Mitteln außerordentlich steigert und Unterschiede in ihrer Löslichkeit verwischt¹⁾. So ist mir die Isolierung des Quecksilberäthylmercaptids nicht gelungen.

Zur Isolierung des Thiophenol-quecksilbers wurden 2.0 g des Mercaptid-Gemisches mit 4 ccm Benzol gekocht; die heiße Lösung wurde von einer sehr geringen Menge unveränderten Phenylmercapto-quecksilberchlorids abfiltriert und schied beim Erkalten 0.3 g Thiophenolquecksilber aus, identifiziert durch Schmelzpunkt und Mischprobe.



Bildung von Phenylmercapto-quecksilberchlorid aus
Thiophenol-quecksilber und Sublimat

a) Lauwarme Lösungen von 0.8 g Thiophenol-quecksilber in 200 ccm Essigester und von 0.6 g Quecksilberchlorid in 10 ccm des gleichen Solvens wurden gemischt. Im Eisschrank erfolgte langsame Abscheidung von 1.0 g Phenylmercapto-quecksilberchlorid; farblose Prismen, die oft stern- oder büschelförmig verwachsen waren, Identifizierung durch Mischprobe.

b) Genau äquivalente Mengen festes Thiophenol-quecksilber und festes Quecksilberchlorid wurden gut miteinander verrieben. Wurde diese Mischung etwa $\frac{1}{4}$ Stde. auf 160–165° erhitzt, so gab sie nach dem Erkalten an Wasser nur mehr ganz geringe Mengen Sublimat ab. Obwohl die eine Komponente des Gemisches, Thiophenol-quecksilber, schon bei 152.5–153.5° unter Zersetzung zu Quecksilber + Diphenyldisulfid schmilzt, war obige Mischung noch bei 165° fest und gab nach dem Erkalten an Gasolin nur Spuren Diphenyldisulfid ab. Die Mischung hätte sich also schon während des Anheizens vollständig in Phenylmercapto-quecksilberchlorid verwandelt.

Daher zeigt auch eine äquivalente Mischung von Thiophenol-quecksilber und Quecksilberchlorid, im Schmelzpunktsröhren erhitzt, gleich den richtigen Schmelzpunkt des Phenylmercapto-quecksilberchlorids (191.5°).

¹⁾ 9 g $(\text{C}_6\text{H}_5\text{.S})_2\text{Hg}$ brauchten zur Lösung ca. 350 ccm kochendes Benzol; wurden sie aber mit der äquimolekularen Menge $(\text{C}_6\text{H}_5\text{.S})_2\text{Hg}$ gemischt, so genügten zur Lösung schon ca. 60 ccm Benzol von Zimmertemperatur.

Bildung von Thiophenol-quecksilber und Quecksilberchlorid aus Phenylmercapto-quecksilberchlorid.

a) In einem geräumigen Rundkolben wurden 2.0 g Phenylmercapto-quecksilberchlorid unter gelindem Erwärmen in 500 ccm Essigester gelöst. Dann wurde eine Lösung von 50 g Kochsalz in 500 ccm Wasser zugefügt. Auf dem Wasserbad wurde nun erhitzt, bis die Ester-Schicht kochte (lange Holzstäbchen!); sobald dies der Fall war, wurde der Kolben durch einen Gummistopfen mit Glashahn verschlossen und, noch warm, tüchtig geschüttelt. Nach dem Ausschütteln wurden die Schichten in einem Scheidetrichter getrennt. Die Essigester-Schicht wurde wieder in den Rundkolben zurückgebracht und in der eben beschriebenen Weise nahe ihrem Siedepunkt noch 3 mal mit gleichen Mengen Kochsalzlösung ausgeschüttelt.

Die vereinigten Kochsalzlösungen wurden mit Salzsäure angesäuert und dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt. So wurden 0.65 g Quecksilbersulfid erhalten. Diese Menge entspricht 0.76 g Quecksilberchlorid, während 0.79 g bei einem völligen Verlauf obiger Reaktion nach rechts zu erwarten wären.

Aus der Essigester-Lösung krystallisierten im Eis-Kochsalz-Kältemisch 1.03 g reines Thiophenol-quecksilber aus, identifiziert durch Schmelzpunkt und Mischprobe. Die Mutterlauge enthielt ein Gemisch von Thiophenolquecksilber und Phenylmercapto-quecksilberchlorid.

b) Daß obiges Gleichgewicht 3) in Essigester-Lösungen von Phenylmercapto-quecksilberchlorid auch bei Zimmertemperatur herrscht, zeigt der folgende Versuch: 1.5 g fein gepulvertes Phenylmercapto-quecksilberchlorid, suspendiert in 200 ccm Essigester, wurden mit einer Lösung von 20 g Kochsalz in 200 ccm Wasser 8 Std. auf der Maschine geschüttelt. Dann wurde das noch ungelöste Phenylmercapto-quecksilberchlorid abgesaugt: 0.9 g. Aus der Kochsalzlösung fällte Schwefelwasserstoff hier nur 0.93 g HgS. Die Essigester-Lösung wurde unter verminderter Druck eingedampft, der Rückstand mit 9 ccm Benzol ausgekocht; beim Erkalten des Benzol-Extraktes krystallisierten gegen 0.2 g nicht ganz reines Thiophenol-quecksilber (Schmp. 140—147° unter Hg-Abscheidung, Mischprobe).

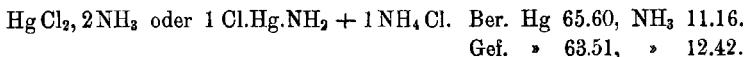
Einwirkung von Ammoniak in Pyridin.

6.9 g Phenylmercapto-quecksilberchlorid wurden in 20 ccm trocknem Pyridin gelöst. Diese Lösung wurde mit trocknem Ammoniak gesättigt. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Ammoniak-gesättigtem Pyridin gewaschen wurde.

Das Pyridin-Filtrat wurde unter verminderter Druck eingedampft und hinterließ dabei 4.1 g (ber. 4.2 g) Thiophenol-quecksilber (Schmelzpunkt, Mischprobe).

Der Niederschlag wurde auf Ton im Schwefelsäure-Exsiccator getrocknet: 2.5 g. Er sollte »schmelzbarer Präcipitat« sein, da J. Schroeder¹⁾ angibt, daß Quecksilberchlorid aus Pyridinlösung durch Ammoniak als $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ gefällt wird. Da meine Substanz indes nicht rein war — sie enthielt geringe Mengen Pyridin und Phenylmercaptid, die Analyse stimmte nicht gut — gab das Verhalten beim Erhitzen keinen eindeutigen Aufschluß, ob $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ oder $\text{Cl.Hg.NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ vorlag.

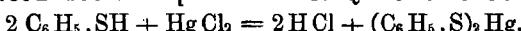
Nach Trocknung im Dampf-Trockenschrank¹⁾ wurden 0.2364 g des Präcipitats in verd. Salzsäure gelöst; ohne geringe Mengen ungelöstes Quecksilbermercaptid abzufiltrieren, wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt: 0.1742 g HgS . Im Filtrat wurde das Ammoniak als Salmiak bestimmt: 0.0921 g NH_4Cl .



Umsetzung von Phenylmercapto-quecksilberchlorid mit Thiophenol: $\text{C}_6\text{H}_5\text{.S.Hg.Cl} + \text{HS.C}_6\text{H}_5 = (\text{C}_6\text{H}_5\text{.S})_2\text{Hg} + \text{HCl}$.

7.8 g gepulvertes Phenylmercapto-quecksilberchlorid wurden mit einer Lösung von 2.5 g Thiophenol (das ist der äquivalenten Menge) in 300 ccm Alkohol einen Tag auf der Maschine geschüttelt. Der weiße, ungelöste Körper, welcher sich alsdann gebildet hatte, war Thiophenol-quecksilber in fast theoretischer Ausbeute. Die alkoholische Lösung enthielt Chlorwasserstoff und nur sehr wenig gelöste, este Substanz.

Reaktion des Thiophenols mit Quecksilberchlorid:



Zu einer Lösung von 5 g Thiophenol in 150 ccm Alkohol, die gerührt wurde, tropfte eine Lösung von 6.1 g Quecksilberchlorid in 150 ccm Alkohol langsam zu (Verhältnis $2\text{C}_6\text{H}_5\text{.SH} : 1\text{HgCl}_2$). Es fiel fast die berechnete Menge reines Thiophenol-quecksilber aus.

Dissoziations-Gleichgewicht:



a) 3.449 g ($1/100$ Mol.) Phenylmercapto-quecksilberchlorid wurden in einem Kölbchen mit capillarer Öffnung durch ein Paraffinbad erhitzt; letzteres wurde etwa $1/2$ Stde. auf 200° gehalten. Die Substanz ging dabei in eine gelbe Schmelze und in einen weißen, feszen Körper über. Nach dem Erkalten wurde der zusammengebackene Kuchen mit Petroläther digeriert, bis er zu einem weißen Pulver zerfallen war. Dieses wurde abgesaugt und mit Petroläther gewaschen

¹⁾ Z. a. Ch. 44, 11 [1905].

Der Petroläther-Extrakt hinterließ reines Diphenyldisulfid, identifiziert durch Schmelzpunkt und Mischprobe; 1.045 g (statt 1.091 g, wenn sich alles Mercapto-chlorid nach obiger Gleichung zersetzt hätte).

Der in Gasolin unlösliche Teil war auch in Wasser völlig unlöslich, enthielt also kein Quecksilberchlorid; er wurde mit Benzol ausgekocht; aus der Benzollösung wurden 0.083 g unverändertes Phenylmercapto-quecksilberchlorid erhalten.

Was auch durch Benzol nicht gelöst wurde, war reines Quecksilberchlorür; 2.275 g (statt 2.358 g, wenn obige Gleichung nur nach rechts verlaufen wäre).

b) Da bei Versuch a) eine geringe Menge Phenylmercapto-quecksilberchlorid der Zersetzung entgangen war, mußte festgestellt werden, ob dies von einer Reversibilität der Reaktion herrührt. Diesem Zwecke dienten die folgenden Parallelversuche, die in analoger Weise wie seinerzeit beim Thiophenol-quecksilber¹⁾ angestellt wurden. Doch verzichtete ich diesmal darauf, bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes zu warten.

In Einschmelzrohr I kamen 3.440 g (ca. $1/100$ Mol.) Phenylmercapto-quecksilberchlorid und 50 ccm Benzol.

Einschmelzrohr II wurde mit 2.358 g ($1/200$ Mol.) Quecksilberchlorür, 1.089 g (ca. $1/200$ Mol.) Diphenyldisulfid und 50 ccm Benzol beschickt.

Die Röhren wurden gleichzeitig in demselben Schüttelschießofen erhitzt. Es wurde in $1/2$ Stde. auf 200° geheizt und die Temperatur dann 3 Stdn. lang auf 200° ($\pm 5^\circ$) gehalten.

Nach dem Erkalten enthielt Rohr I unter der gelben Lösung eine Abscheidung von viel unverändertem Phenylmercapto-quecksilberchlorid und Kalomel, Rohr II viel unverändertes Quecksilberchlorür.

Die Aufarbeitung von I zielte nur auf die Isolierung des Diphenyldisulfids, um den Reaktionsverlauf nach der rechten Seite der Gleichung festzustellen. Alles Ungelöste wurde abgesaugt und mit Benzol und Alkohol gewaschen; an Wasser gab es kein Quecksilberchlorid ab. Das Benzol-Alkohol-Filtrat wurde unter verminderterem Druck eingedampft, der Rückstand mit Gasolin extrahiert; der Gasolin Extrakt ergab 0.535 g Diphenyldisulfid. Es hatte sich also etwa die Hälfte des Phenylmercapto-quecksilberchlorids in Kalomel + Diphenyldisulfid zersetzt.

Die Aufarbeitung von II sollte in erster Linie alles entstandene Phenylmercapto-quecksilberchlorid fassen. Alles Ungelöste wurde abgesaugt und mit Benzol und Alkohol gewaschen. Auf der Filterplatte blieben 2.203 g Kalomel, die weder an kochendes Benzol

¹⁾ B. 48, 1431 [1915].

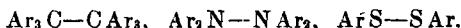
noch an Wasser Substanz abgaben, somit frei von Phenylmercapto-quecksilberchlorid und frei von Sublimat waren. Die Benzol-Alkohol-Lösung wurde unter verminderter Druck eingedampft. Der Rückstand gab an Gasolin 1.050 g Diphenyldisulfid ab. 0.110 g waren vom Gasolin nicht gelöst worden; diese Substanz wurde aus Essigester umkristallisiert und durch genauen Schmelzpunkt und Mischprobe einwandfrei als Phenylmercapto-quecksilberchlorid identifiziert. Es hatten sich also rund 3% des Diphenyldisulfids und des Kalomels zu dieser Verbindung umgesetzt.

67. H. Lecher: Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels, III¹⁾.

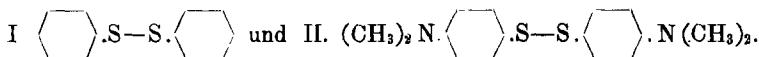
[Aus dem Chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 9. Februar 1920.)

I. Die Frage der Dissoziation der einfachsten aromatischen Disulfide.

Die Tatsache der Radikal-Dissoziation aromatischer Derivate des Äthans und Hydrazins veranlaßte mich vor mehreren Jahren¹⁾, nach analogen Erscheinungen bei organischen Verbindungen des Schwefels zu suchen. In formeller Hinsicht sind den genannten Verbindungsklassen die aromatischen Abkömmlinge des Wasserstoffdisulfids, die Diaryldisulfide, an die Seite zu stellen:



Meine ersten Untersuchungen befaßten sich mit zwei einfachen Vertretern dieser Körperklasse:



Das Ergebnis meiner Versuche war die Feststellung, daß in diesen Verbindungen die Schwefel-Schwefel-Bindung zweifellos stark gelockert und leicht zu sprengen ist, daß aber ein Auftreten freier Radikale nicht nachzuweisen sei.

Meine Arbeit ist nach einer mehrjährigen Unterbrechung durch den Krieg fortgesetzt worden, da die früheren Untersuchungen nach verschiedenen Richtungen hin einer Ergänzung bedürfen. Die folgende Mitteilung wird zunächst die Frage der Dissoziation der einfachsten aromatischen Disulfide endgültig beantworten.

¹⁾ I.: B. 48, 524 [1915]; II.: B. 48, 1425 [1915].