V. Über Quecksilberchloridthiophene;

von *Wilhelm Steinkopf* und *Martin Bauermeister*.

Während man Körper vom Typus des *Phenylquecksilberchlorids* nur auf verhältnismäßig umständlichem Wege gewinnen kann¹⁾, läßt sich nach Volhard²⁾ die analoge Thiophenverbindung, das *Quecksilberchloridthiophen*, in sehr einfacher Weise durch direkte Einwirkung von Sublimat auf Thiophen, zweckmäßig unter Zusatz eines Chlorwasserstoff bindenden Mittels, schon bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Außer auf Thiophen ließ Volhard auch auf einige Homologe desselben, nämlich α -Methyl-, β -Methyl- und β -Isopropylthiophen Sublimat einwirken, und er fand, daß beim Thiophen selbst und den beiden β -Derivaten zwei Verbindungen entstehen, *Monoquecksilberchloridthiophene* (z. B. $C_4H_3S.HgCl$) und *Diquecksilberchloridthiophene* (z. B. $C_4H_2S.(HgCl)_2$), die sich infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit (die Monoverbindungen lassen sich aus verschiedenen Solvenzien gut krystallisieren, während die Diverbindungen in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich sind) leicht voneinander trennen ließen; α -Methylthiophen lieferte außer einer löslichen Monoverbindung nur Spuren unlöslicher Substanz, eine Angabe, die wir durch Nachprüfung bestätigen können. Die Stellung der Gruppe $-HgCl$ ließ sich im *Monoquecksilberchloridthiophen* durch Überführung in das 2-Acethienon mit Hilfe von Acetylchlorid als α -ständig beweisen, infolgedessen darf man wohl annehmen, daß dies auch in den anderen Monoverbindungen der Fall ist, zumal ja die α -Stellung in den Thiophenen stets die am leichtesten angreifbare ist (z. B. auch bei der Nitrierung, der Friedel-Crafts'schen Reaktion usw.). Über die Stellung der zweiten Gruppe $-HgCl$ in den *Diquecksilberchloridthiophenen* war

¹⁾ Dreher und Otto, diese *Annalen* **154**, 93 (1870).

²⁾ Volhard, diese *Annalen* **267**, 176 (1892).

sicheres nicht bekannt, da auch die Konstitution des Dijodthiophens, in das sich das Diquecksilberchloridthiophen mit Jod überführen läßt, bis jetzt nicht feststand. Wir konnten die 2,5-Stellung der beiden HgCl -Gruppen dadurch nachweisen, daß wir durch Einwirkung von Brom auf Diquecksilberchloridthiophen ein *Dibromthiophen* erhielten¹⁾, dessen Identität mit dem durch Bromieren von Thiophen erhältlichen durch die Identität der Dinitero-derivate beider²⁾ bewiesen wurde; dessen Konstitution als 2,5-Verbindung steht durch seine Überführbarkeit in ein 2,5-*Bromacetothienon* fest, das man auch gewinnen kann entweder aus 2-Bromthiophen und Acetylchlorid, oder durch Bromieren von 2-Acetothienon.³⁾ Damit ist auch die Konstitution des *Dijodthiophens* sowie einer Reihe seiner Derivate, wie z. B. des *Jodacetothienons*⁴⁾, sichergestellt. Folgendes Schema zeigt die konstitutionellen Zusammenhänge:

Nach den Untersuchungen Volhards geben also Thiophene mit *zwei* freien α -Stellungen eine Mono- und eine Diquecksilberchloridverbindung, solche mit nur *einer* freien α -Stellung nur eine Monoquecksilberchloridver-

¹⁾ Außerdem wurde dabei Tetrabromthiophen, offenbar als sekundäres Bromierungsprodukt, erhalten.

²⁾ Kreis, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2074 (1884).

³⁾ Gattermann und Römer, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 688 (1886).

⁴⁾ Dieselben S. 692.

bindung. Da weitere Untersuchungen hierüber nicht vorlagen, haben wir einige weitere Thiophenhomologe und -derivate untersucht, um zu sehen, ob diese Regelmäßigkeit eine allgemeine ist, und wie insbesondere Thiophene mit zwei besetzten α -Stellungen sich bei der Einwirkung von Sublimat verhielten. In letzter Linie hofften wir, dabei solche Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, die eine Verwendung dieser Reaktion zu Konstitutionsbestimmungen in der Thiophenreihe erlauben würden, was bei der Seltenheit solcher Methoden immerhin wertvoll wäre.

Wir haben folgende Verbindungen untersucht:

3,4-Thioxen,	2-Chlorthiophen,
2,5-Thioxen,	2,5-Dichlorthiophen,
2-Phenylthiophen,	2-Bromthiophen,
2-Nitrothiophen,	2,5-Dibromthiophen,
	2-Jodthiophen.

Dabei wurde folgendes gefunden: 3,4-Thioxen, das zwei freie α -Stellungen besitzt, gab eine Mono- und eine Diquecksilberchloridverbindung. 2-Phenylthiophen sowie 2-Chlor-¹⁾, Brom- und Jodthiophen, alles Körper mit nur einer freien α -Stellung, lieferten nur Monoquecksilberchloridverbindungen: 2,5-Thioxen, dessen beide α -Stellungen besetzt sind, gab zunächst eine Additionsverbindung von Sublimat an ein 3-Monoquecksilberchlorid-2-oxydihydro-2,5-thioxen von der Formel

¹⁾ Chlorthiophen gab auch geringe Mengen eines in Alkohol unlöslichen Körpers, der sich als Diquecksilberchloridthiophen erwies und von etwas Thiophen, das dem Chlorthiophen beigemengt war, stammte. Ebenso lieferte Dichlorthiophen (Schuchardt) ein wenig Quecksilberchloridchlorthiophen, das von etwas beigemengtem Monochlorthiophen herrührte. Die Sublimatreaktion läßt sich also zuweilen auch zur Prüfung der Reinheit von Thiophenderivaten verwenden.

die sich bei längerem Kochen in Alkohol in Sublimat, Wasser und 3-Monoquecksilberchlorid-2,5-thioxen, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{HS}.\text{HgCl}$, spaltete.

Dichlor- und Dibromthiophen reagierten in der Kälte mit Sublimat gar nicht; in der Wärme trat lediglich Oxydation unter Bildung von Kalomel ein. Auch 2-Nitrothiophen trat trotz der einen freien α -Stellung mit Sublimat nicht in Reaktion; während also die negativen Halogene in den Monohalogenthiophenen die Bildung von Quecksilberchloridverbindungen nicht verhindern, ist dies bei der negativen Nitrogruppe der Fall.

Die Gruppe $-\text{HgCl}$ kann beim 3,4-Thioxen natürlich nur in 2-, beim 2,5-Thioxen nur in 3-Stellung sich befinden. Bei den Derivaten mit einer freien α -Stellung, wie beim Phenylthiophen und den Monohalogenthiophenen, muß man aus Analogie mit dem Thiophen und bei der bekannten größeren Reaktionsfähigkeit der α - gegenüber der β -Stellung wohl annehmen, daß die Gruppe $-\text{HgCl}$ sich ebenfalls in α -Stellung befindet. Für das Quecksilberchloridjodthiophen ließ sich das übrigens beweisen, indem durch Umsatz mit Acetylchlorid allerdings in sehr schlechter Ausbeute ein Körper vom Schmelzpunkt des 2-Jod-5-acetothienons, mit Jod aber 2,5-Dijodthiophen erhalten wurde, beides Körper, deren Konstitution, wie oben gezeigt, feststeht.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei zur Erlangung eines besseren Überblicks auch die von Volhard untersuchten Körper (mit *) beigefügt sind.

Mono- und Di- verbindungen geben	Monoverbindungen geben	Mit Sublimat reagieren nicht
*Thiophen	*2-Thiotolen	2,5-Dichlorthiophen
*3-Thiotolen	2-Phenylthiophen	2,5-Dibromthiophen
*3-Isopropylthiophen	2,5-Thioxen	2-Nitrothiophen
3,4-Thioxen	2-Chlorthiophen	
	2-Bromthiophen	
	2-Jodthiophen	

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Sublimatreaktion sich nur beschränkt zur Konstitutionsbestimmung verwenden läßt, indem nicht, wie wir anfangs hofften, ein prinzipieller Unterschied zwischen Thiophenen mit freier und mit besetzter α -Stellung besteht. Solange α -Stellungen frei sind, werden diese allerdings bevorzugt; sind sie aber durch *Alkyle* besetzt, so tritt das Quecksilber auch in β -Stellung, während bei Besetzung der α -Stellungen durch *Halogene* die Bildung von Quecksilberchloridverbindungen ganz ausbleibt. Ob die primäre Bildung von Sublimatadditionsprodukten, wie beim 2,5-Thioxen, bei 2,5-Dialkylthiophenen stets eintritt, müßte an weiteren Beispielen untersucht werden, ebenso wie sich 2,3- bzw. 2,4-Derivate gegen Sublimat verhalten. Bei der Schwierigkeit der Beschaffung derartiger Derivate wurde vorläufig auf diese Untersuchungen verzichtet. Immerhin lassen sich 2,5- und 3,4-Dialkylthiophene durch die Sublimatreaktion unterscheiden, da erstere nur *Mono*-, letztere auch *Diquecksilberchlorid*verbindungen liefern. Denselben Unterschied zeigen die α - und β -Monoalkylthiophene, für deren Erkennung bzw. Unterscheidung die Reaktion daher auch von Bedeutung ist.

Die Bildung von Chlorquecksilberverbindungen in der Thiophenreihe ist offenbar analog derjenigen bei den Olefinen, z. B. dem Äthylen. Bei beiden ist sie auf die ungesättigte Natur, d. h. auf die Anwesenheit freier Partialvalenzen, zurückzuführen, und das erklärt auch, warum sie bei den Benzolen, die keine freien Partialvalenzen besitzen, nicht in gleicher Weise eintritt. Die Einwirkung von Sublimat auf Olefine ist insbesondere durch K. A. Hofmann und J. Sand¹⁾ untersucht worden. Danach leiten sich z. B. vom Äthylen folgende Verbindungen ab:

¹⁾ K. A. Hofmann und J. Sand, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1340, 1353, 1358, 2692 (1900). — J. Sand, diese Annalen **329**, 135 (1903). Siehe ferner E. Biilmann, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1641 (1900).

1. Äthenquecksilbersalze, z. B. $\text{CH}_2=\text{CHHgJ}$,

2. Äthanolquecksilbersalze, z. B. $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}_2\text{HgCl}$

bzw. Additionsprodukte von Sublimat an Äthanolquecksilbersalze, z. B. $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}_2\text{HgCl}.\text{HgCl}_2$.

Nach der Annahme von Hofmann und Sand bilden sich diese Körper auf folgendem Wege: Zuerst erfolgt Anlagerung des Quecksilbersalzes an die Doppelbindung

Das primäre Anlagerungsprodukt spaltet entweder Säure ab und geht, z. B. bei der Quecksilberjodidverbindung, in die Äthenverbindung über

oder es tritt Hydrolyse unter Bildung der Äthanol-salze ein:

Die partielle Hydrolyse, die zu Äthylätherquecksilbersalzen führt, spielt in der Thiophenreihe keine Rolle. Die Äthenquecksilbersalze sind in Alkalien löslich und fallen mit Kohlensäure unverändert wieder aus; sie brauchen zur Lösung etwa ein Molekül Alkali. Daraus folgern Hofmann und Sand, daß sie durch das Alkali in eine leicht lösliche Base, $\text{CH}_2:\text{CHHgOH}$ bzw. $\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{HgO}$, übergeführt werden, aus der beim Übersättigen mit Kohlensäure wieder das ursprüngliche Salz regeneriert wird.

In der Thiophenreihe sind nun außer dem erwähnten Sublimatadditionsprodukt an Monoquecksilberchloroxydihydro-2,5-thioxen, das dem Sublimatanlagerungsprodukt an Äthanolquecksilberchlorid analog ist, nur die den Äthenquecksilbersalzen analogen Verbindungen bekannt. Auch diese Verbindungen sind, was bisher übersehen wurde, in Alkali löslich; sie brauchen aber zur Lösung

einen außerordentlich großen Überschuß an Alkali, so mußte z. B. das Quecksilberchloridthiophen etwa 12 mal mit dem zehnfachen Überschuß an verdünntem Alkali längere Zeit geschüttelt werden, ehe es ganz in Lösung ging. Beim Ansäuern mit Essigsäure fällt dann ein Produkt aus, das noch essigsäurefeucht mit Natron leicht in Lösung geht, nach dem Filtrieren und Trocknen auf Ton aber wieder die gleiche Schwerlöslichkeit zeigt und sich als unverändertes Quecksilberchloridthiophen erweist.

Wir halten es nun für wahrscheinlich, daß die Löslichkeit dieser Verbindungen in Alkali nicht auf einer Basenbildung im Sinne der Hofmann-Sandschen Annahme, sondern auf einer Wasser- bzw. Alkalianlagerung unter Bildung von den Äthanolquecksilbersalzen analogen Verbindungen beruht in der Art, daß ein Gleichgewichtszustand zwischen, wenn wir uns der Einfachheit wegen so ausdrücken dürfen, der Äthenverbindung einerseits und der Äthanolverbindung andererseits besteht, der je nach der Menge des vorhandenen Alkalis nach der einen oder anderen Seite verschoben wird:

Dasselbe könnte auch bei den Hofmann-Sandschen Äthenverbindungen der Fall sein. Daß hierbei schon 1 Mol. Alkali zur Lösung genügt, würde nur für eine größere Beständigkeit der Äthanolverbindungen sprechen, die ja offenbar abhängig ist von dem Charakter des Quecksilbersalzes (beim Chlorid ist sie auch in freier Form beständig, beim Jodid und Nitrat nur in alkalischer Lösung; in saurer tritt Anhydrierung zur Äthenverbindung ein). Dafür spricht auch, daß Allylalkohol nach Sand und Hofmann in saurer Lösung Allenquecksilbersalze der Form $\text{XHgCH}=\text{C}=\text{CH}_2$ bildet, die in alkalischer Lösung unter Wasseraufnahme in Allylalkoholverbindungen übergehen.

Ist diese Annahme richtig, so ergibt sich von selbst, daß wahrscheinlich die Bildung der Thiophenquecksilberchloridverbindungen überhaupt über solche den Äthanol-

verbindungen analoge Produkte verläuft, wie es ja beim 2,5-Thioxen tatsächlich der Fall ist, die ihrerseits wahrscheinlich entsprechend der Annahme von Hofmann und Sand durch Hydrolyse der primären Sublimatanlagerungsprodukte entstehen. Diese Äthanolverbindungen zerfallen aber leicht unter Anhydrierung in die den Äthenverbindungen analogen Quecksilberchloridthiophene und Wasser, entsprechend den Formulierungen

Damit wäre dann die Bildung der Olefin- und Thiophenquecksilberchloridverbindungen in völlig gleicher Weise erklärt und ein Unterschied existierte nur in der verschiedenen Beständigkeit der Äthanolverbindungen.

Weiter haben wir das 2-Quecksilberchloridthiophen einigen Umsetzungen unterworfen. Erhitzt man es mit metallischem Natrium in Xylollösung, so entsteht unter Sublimatabspaltung das bisher unbekannte, dem Quecksilberdiphenyl analoge *Quecksilberdithienyl*, dem nach seiner Bildung die Konstitution einer 2,2'-Verbindung zukommen muß:

Behandelt man 2-Quecksilberchloridthiophen in acetonischer Lösung mit Jodnatrium, so tritt schon in der Kälte Umsatz zu 2-*Quecksilberjodidthiophen*, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}.\text{HgJ}$, ein. Dies ist aber wesentlich unbeständiger als das Chlorid und geht schon von selbst zum Teil in Quecksilberdithienyl über.

Schon Volhard ¹⁾ hat gezeigt, daß die Quecksilberchloridthiophene sich mit Säurechloriden nach der Gleichung

¹⁾ Volhard, a. a. O.

zu Thienylaryl- bzw. -alkylketonen umsetzen lassen. Es ist nun ersichtlich, daß es möglich sein müßte, aus Thiophen, einem Säurechlorid und *wenig* Sublimat große Mengen Keton darzustellen, da das bei der Reaktion stets wieder frei werdende Sublimat wieder mit neuen Mengen Thiophen unter Bildung von Quecksilberchloridthiophen und dies wieder mit dem Säurechlorid unter Bildung des entsprechenden Ketons reagieren müßte, so daß man dann eine typisch katalytische Reaktion, analog der Friedel und Craftsschen, hätte, typisch vor allem deshalb, weil man das mit dem Katalysator entstehende Zwischenprodukt kennt. In der Tat konnten wir so aus Thiophen, Acetylchlorid und wenig Sublimat größere Mengen des bekannten 2-Acetothienons darstellen. Die Reaktion leidet indessen an dem Übelstand, daß in beträchtlichem Maße eine zweite, nicht aufgeklärte Reaktion eintritt, die zu tief gefärbten, unlöslichen Produkten führt, wodurch die Ausbeute am gewünschten Keton sehr wesentlich beeinträchtigt wird. Diese zweite Reaktion ließ sich, wenn auch nicht vermeiden, so doch stark zurückdrängen, wenn an Stelle von Sublimat ein wenig Quecksilberchloridthiophen als Katalysator verwendet wurde. Wir konnten so Acetothienon in einer Ausbeute von etwa 45 Proz. darstellen. Wenn die Reaktion auch in diesem und einigen anderen Fällen bezüglich der Ausbeute derjenigen mit Aluminiumchlorid nachstand, so war doch z. B. bei der Einwirkung von o-Toluylsäurechlorid auf Thiophen das Gegenteil der Fall, da wir beim Arbeiten nach der Angabe von Ernst¹⁾ mit Aluminiumchlorid aus 10 g Thiophen 13 g, mit Quecksilberchloridthiophen aber 17,5 g, das sind fast 73 Proz. der Theorie, des o-Tolylthienylketons gewinnen konnten. Arbeitet man nach Volhard mit molekularen Mengen des Quecksilbersalzes, so kann man z. B. mit Acetylchlorid nur verhältnismäßig kleine Mengen umsetzen, da

¹⁾ Ernst, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 3278 (1886).

sonst die Reaktion leicht zu heftig wird und kein Keton, sondern lediglich die erwähnten gefärbten Nebenprodukte entstehen. Verwendet man aber das Quecksilbersalz nur als Katalysator, so spielt die Menge der angewandten Reagenzien gar keine Rolle. Vor der Aluminiumchloridmethode hat die Sublimatmethode den Vorteil, daß man die dabei entstehenden Ketone ihrer Konstitution nach sofort kennt, da aus dem 2-Quecksilberchloridthiophen natürlich nur 2-Thienylketone entstehen können. So konnte die bisher nicht sichere Konstitution des o-Tolylthienylketons als einer 2-Verbindung festgestellt werden. Außer den schon erwähnten Ketonen haben wir zum Ausprobieren der Reaktion von den schon bekannten noch das *Phenyl-2-thienylketon*, von bisher unbekannten das *p-Tolyl-2-thienylketon*, bei dem die Ausbeute nicht so gut war wie bei der o-Verbindung, sowie das *p-Nitrophenyl-2-thienylketon* hergestellt. Bei letzterem betrug die Ausbeute allerdings nur etwa 8 Proz.

Schließlich haben wir versucht, durch Einwirkung von aromatischen Sulfochloriden auf Thiophen zu Thienylsulfonen zu gelangen. Indessen reagierten weder Benzol- noch o-Toluolsulfochlorid selbst bei ziemlich hoher Temperatur mit Thiophen; p-Toluolsulfochlorid lieferte dabei einen gelben, amorphen Körper, der sich nicht zur KrySTALLISATION bringen ließ und nicht näher untersucht wurde.

Bei einem Teil der Arbeit wurden wir in dankenswerter Weise von Hrn. C. v. Knoff unterstützt.

Experimenteller Teil.

I. Einwirkung von Sublimat auf Thiophen und Homologe.

Löslichkeit von 2-Monoquecksilberchloridthiophen in verdünntem Natron.

Das Quecksilberchloridthiophen wurde nach der Vorschrift von Volhard¹⁾ dargestellt. Dabei wurden beispielsweise aus 85 g Thiophen in 6 Tagen 217 g Mono-

¹⁾ Volhard, a. a. O.

und 18 g Diverbindung erhalten. Zweckmäßig erwies sich ein dauerndes Schütteln während der Reaktion. Das Krystallisieren der Monoverbindung geschieht besser aus Aceton als aus Alkohol. Es wurde vergebens versucht, die Ausbeute an Monoprodukt zu verbessern, sei es durch Erhöhung der Konzentration, indem man in alkoholischer bzw. kochsalzhaltiger Lösung arbeitete, sei es durch Erhöhung der Temperatur auf 100° , wobei zwar raschere Abscheidung des Niederschlages erfolgte, die Ausbeute an Alkoholunlöslichem aber gleichzeitig auf Kosten der Monoverbindung stieg. Das Monoquecksilberchloridthiophen schmolz bei raschem Erhitzen nach vorherigem Sintern bei $182-183^{\circ}$ (Volhard gibt 184° an); nach einigem Erhitzen auf seine Schmelztemperatur wird es fest und schmilzt dann auch bei höherem Erhitzen nicht mehr.

3 g Quecksilberchloridthiophen wurden mit je 100 ccm 4 prozentiger Natronlauge (Theorie für 1 Mol. = 10 ccm) längere Zeit geschüttelt und das Filtrat mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert. Zum völligen Lösen des Quecksilberchloridthiophens waren 1200 ccm Natronlauge erforderlich. Der mit Essigsäure erhaltene Niederschlag löste sich kurz nach dem Ausfällen in Natronlauge ziemlich leicht, nach dem Abfiltrieren und Trocknen wieder sehr wenig. Er zeigte nach dem Krystallisieren aus Chloroform denselben Schmelzpunkt und dieselben Schmelzerscheinungen wie das Ausgangsprodukt.

0,4009 g gaben 0,2552 Hg.¹⁾
 0,3779 g „ 0,2677 BaSO₄.

	Ber. für C ₄ H ₉ SHgCl	Gef.
Hg	62,79	63,63
S	10,05	9,71

¹⁾ Die Hg-Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß die Substanz nach Carius zersetzt und dann das Hg bei jodfreien Körpern durch Elektrolyse, bei jodhaltigen durch Schnell-elektrolyse bestimmt wurde.

2,2'-Quecksilberdithienyl,

10 g Quecksilberchloridthiophen werden in 150 ccm Xylol heiß gelöst; die Lösung wird nach Zugabe von 2 g Natrium $\frac{1}{2}$ Stunde mit aufgesetztem Luftkühler unter kräftigem Schütteln¹⁾ zum Sieden erhitzt und heiß filtriert; das Filtrat scheidet beim Erkalten glänzende Krystalle ab, die mit etwas Äther gewaschen werden. Ausbeute 2,8 g. Das Rohprodukt schmilzt nach vorherigem Sintern bei 194—195°; nach dem Umkrystallisieren aus Benzol wird der Schmelzpt. auf 197° erhöht.

0,3501 g gaben 0,1911 Hg und 0,4539 BaSO₄.

	Ber. für C ₈ H ₆ S ₂ Hg	Gef.
Hg	54,64	54,58
S	17,49	17,77

Quecksilberdithienyl ist nicht löslich in Wasser, kaum löslich in kaltem und nicht leicht in heißem Alkohol; in Benzol und Chloroform löst es sich in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme leicht; in Aceton ist es schon in der Kälte ziemlich löslich. Aus allen diesen Lösungsmitteln krystallisiert es beim Erkalten aus.

Die bei der Darstellung erhaltene Xylol-Mutterlauge liefert bei starkem Einengen 0,5 g eines fast weißen, krystallinischen Körpers, der bei 275° noch nicht schmolz. Er wurde nicht weiter untersucht.

Einwirkung von Jodnatrium auf Quecksilberchloridthiophen.

Eine Lösung von 20 g Quecksilberchloridthiophen in 350 ccm Aceton und eine solche von 10 g Jodnatrium in 75 ccm Aceton werden zusammengegeben und mehrere Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Der dabei entstehende, kochsalzhaltige Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser digeriert und das in Wasser Unlösliche aus Benzol krystallisiert. Es erweist sich nach

¹⁾ Wir verwandten dazu die von Steinkopf u. Winternitz, Chem.-Ztg. 1913, 40, angegebene Schüttelmaschine.

dem bei 197° liegenden Schmelzpunkt sowie durch die Analyse als *2,2'-Quecksilberdithienyl*.

0,3522 g gaben 0,1894 Hg.

	Ber. für $C_8H_6S_2Hg$	Gef.
Hg	54,64	53,79

Das acetonische Filtrat wird etwa mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, der zuerst rein weiße, sich aber bald von etwas ausgeschiedenem Jodquecksilber rötlich färbende Niederschlag abfiltriert, scharf abgesaugt und, ohne ihn auf Ton zu trocknen, aus Alkohol kristallisiert. Alle Operationen müssen möglichst bei Abwesenheit von Sonnenlicht ausgeführt werden, da der Körper sich im feuchten Zustande unter dem Einfluß des Lichts leicht unter Jodquecksilberbildung zersetzt. Ganz trocken ist er auch am Licht haltbar. Es resultieren so schöne, silberglänzende Blättchen von *2-Quecksilberjodidthiophen*, die sich aber auch bei raschem Trocknen im Exsiccator schwach rötlich färben. Auch bei starkem Reiben der Krystalle auf Ton werden sie rot. Schmelzpunkt $116-117^{\circ}$ nach vorherigem Sintern.

0,4272 g gaben 0,2060 Hg.

	Ber. für C_4H_3SHgJ	Gef.
Hg	48,77	48,22

Der Körper ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem, und nicht leicht löslich in heißem Alkohol. In Benzol löst er sich in der Kälte wenig, in der Wärme leicht. In Äther ist er ziemlich, in Aceton schon in der Kälte leicht löslich.

Einwirkung von Brom auf 2,5-Diquecksilberchloridthiophen.

30 g Diquecksilberchloridthiophen wurden mit 275 ccm Wasser und 6 ccm Brom etwa eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt; durch die noch warme Flüssigkeit wurde ein Dampfstrom geleitet. Mit den Wasserdämpfen ging ein fast farbloses, schweres Öl über, das mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Ausbeute 5,5 g.

Der Siedebeginn des Öles lag bei 203° . Es wurde

bis 250° abdestilliert. Im Kolben blieb ein dunkler Rest, der nach dem Erkalten zu einer dunklen, krystallinen Masse wurde, die nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Alkohol lange, weiße Nadeln von *Tetrabromthiophen* lieferte, die bei 114—115° nach vorherigem Sintern schmolzen (Schmelzp. angegeben = 115°).

Das bis 250° Übergehende gab bei vorsichtigem Fraktionieren nur wenig der *Dibromthiophen*-fraktion vom Siedep. 205—215°; das meiste ging, offenbar als Gemisch von Di- und Tribromthiophen, bei 215—225° über. Die *Dibromthiophen*-Fraktion wurde nach der Angabe von Kreis¹⁾ nitriert. Dabei entstand ein fester, graugrüner Nitrokörper, der aus Alkohol derbe, bräunlichgelbe Krystalle von *Dinitrodibromthiophen* lieferte, die bei 139° nach vorherigem Sintern schmolzen. Ein durch Nitrieren von reinem *Dibromthiophen* erhaltenes Produkt schmolz ebenfalls bei 139—140°, im Gegensatz zu der Angabe von Kreis, der 134° angibt. Der Mischschmelzpunkt beider lag bei 139—140°.

0,1273 g gaben 9,5 ccm Stickgas bei 26,5° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_4O_4N_2Br_2S$	Gef.
N	8,44	8,15

2-Thiotolen und Sublimat.

Die Einwirkung von Sublimat auf 2-Thiotolen wurde schon von Volhard²⁾ untersucht, ohne daß jedoch Näheres über Reaktionsdauer und Ausbeute angegeben wurde.

Beim Zusammengeben von 220 g kalt gesättigter Sublimatlösung, 44 g 33 prozentiger Natriumacetatlösung und einer Lösung von 2,6 g 2-Thiotolen in 150 ccm Alkohol begann sehr rasch sich ein weißer Körper abzuscheiden. Nach 13 Stunden betrug die Ausbeute 8,6 g, nach weiteren 24 Stunden nur noch 0,2 g. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 202—203° nach vorherigem Sintern. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol löste sich die Sub-

¹⁾ Kreis, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2074 (1884).

²⁾ Volhard, a. a. O.

stanz bis auf Spuren; beim Erkalten schied sich *Quecksilberchlorid-2-thiotolen* in glänzenden Krystallen aus, die bei 204° nach vorherigem Sintern schmolzen (Schmelzpunkt von Volhard = 197° angegeben).

3,4-Thiozen und Sublimat.

220 g Sublimatlösung, 45 g Natriumacetatlösung¹⁾ und 3 g 3,4-Thiozen in 200 g Alkohol werden zusammengegeben. Es entsteht sofort eine schwache Trübung, die sich rasch vermehrt. Nach etwa 15 Stunden ist praktisch alles (10,6 g) ausgefallen. Es wird filtriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und die Substanz bis zur Erschöpfung mit Alkohol ausgekocht. Aus den ersten alkoholischen Filtraten fallen weiße Nadelchen von *2-Monoquecksilberchlorid-3,4-thiozen* aus, die nach zweimaligem Krystallisieren bei $137-138^{\circ}$ nach vorherigem Sintern schmelzen.

0,3300 g gaben 0,1880 Hg und 0,2163 BaSO₄.

	Ber. für C ₆ H ₇ SHgCl	Gef.
Hg	57,72	56,98
S	9,23	8,99

Der Körper ist in heißem Wasser nur in Spuren, in Alkohol, Benzol und Chloroform in der Kälte nur wenig, in der Wärme leicht löslich. Aceton löst schon in der Kälte leicht.

Beim Auskochen der Rohsubstanz mit Alkohol bleiben etwa 3,5 g ungelöst. Sie sind auch in Wasser und anderen organischen Solvenzien nicht löslich. Durch die Analyse erweist sich der Körper als *2,5-Diquecksilberchlorid-3,4-thiozen*.

0,3805 g gaben 0,2627 Hg.

0,3976 g „ 0,1508 BaSO₄.

	Ber. für C ₆ H ₆ SHg ₂ Cl ₂	Gef.
Hg	68,85	69,02
S	5,51	5,20

Der Körper ist bei 270° noch nicht geschmolzen.

¹⁾ Hier und in den folgenden Fällen ist stets kalt gesättigte Sublimatlösung und 33 prozentige Natriumacetatlösung gemeint.

2,5-Thioxen und Sublimat.

1180 ccm Sublimatlösung, 237 g Natriumacetatlösung und eine Lösung von 16 g 2,5-Thioxen in 1900 ccm Alkohol scheiden erst nach einiger Zeit fast weiße Krystalle ab. Nach 48 Stunden sind 16 g, nach weiteren 5 Tagen noch 12 g ausgefallen. Sie werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Werden sie aus so viel heißem Alkohol, als zur Lösung gerade hinreicht (auf 20 g etwa 750 ccm), rasch umkrystallisiert, so scheidet sich als ein bei 186—187° nach vorherigem Sintern schmelzender Körper die Sublimatdoppelverbindung des *Monoquecksilberchloridoxydihydro-2,5-thioxens* ab.

0,3761 g gaben 0,2361 Hg.

0,3612 g „ 0,2256 Hg.

Ber für $C_6H_9OSHgCl.HgCl_2$	Gef.
Hg 62,95	62,77 62,47

Der Körper ist nicht löslich in Wasser und sehr schwer in Äther; in Alkohol ist er in der Kälte sehr wenig, in Chloroform und Benzol wenig löslich; in der Wärme lösen alle drei ziemlich leicht. Aceton löst in der Kälte ziemlich, in der Wärme sehr leicht.

Wird die beim Umkrystallisieren des Körpers erhaltene Mutterlauge mit viel Wasser versetzt, so scheiden sich 1,5 g eines bei 150—152° schmelzenden Körpers ab, der bei nochmaligem Krystallisieren aus Alkohol lange, seidenglänzende Nadeln von 3-Quecksilberchlorid-2,5-thioxen, $(CH_3)_2.C_4HS.HgCl$, vom Schmelzp. 156—157° nach vorherigem Sintern ergibt. Denselben Körper erhält man, wenn man das Sublimatadditionsprodukt vom Schmelzp. 186—187° in möglichst wenig heißem Alkohol löst, längere Zeit kocht und dann erkalten läßt. Das abgespaltene Sublimat läßt sich im Filtrat davon mit Schwefelammon (HgS), Natronlauge (HgO) oder Zinnchlorür (Hg) nachweisen.

0,4473 g gaben 0,2546 Hg.

0,1513 g „ 0,1017 $BaSO_4$.

	Ber. für C_6H_7SHgCl	Gef.
Hg	57,72	56,98
S	9,23	9,21

Der Körper ist in Wasser nicht, in Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme leicht löslich; Äther und Benzol lösen schon in der Kälte ziemlich; Aceton löst leicht.

2-Phenylthiophen und Sublimat.

50 g Sublimatlösung, 10 g Natriumacetatlösung und eine Lösung von 1 g 2-Phenylthiophen, dargestellt nach Kues und Paal¹⁾ aus β -Benzoylpropionsäure, in 200 ccm Alkohol geben im Laufe von 7 Tagen 1,15 g *Quecksilberchlorid-2-phenylthiophen*, $C_6H_5.C_4H_2S.HgCl$, in Form glänzender Blättchen. Nach weiteren 5 Tagen fallen nur noch 1,5 g aus. Nach dem Umkrystallisieren aus viel heißem Alkohol, in dem sich der Körper nur schwer, aber außer Spuren unlöslicher, bräunlicher Verunreinigungen vollständig löst, erhält man ihn in Form fast weißer, glänzender Blättchen, die bei 234° nicht ganz scharf nach vorherigem Sintern schmelzen.

0,3195 g gaben 0,1636 Hg.

	Ber. für $C_{10}H_7SHgCl$	Gef.
Hg	50,70	51,21

Die Substanz löst sich in Alkohol und Benzol in der Kälte sehr wenig, in der Hitze nur schwer.

II. Einwirkung auf Sublimat auf halogenierte Thiophene.

2-Chlorthiophen und Sublimat.

1000 g Sublimatlösung, 200 g Natriumacetatlösung und 14 g Chlorthiophen, gelöst in 750 g Alkohol, geben im Laufe von 8 Tagen 23,5 g eines fast weißen Körpers, der sich in viel heißem Alkohol fast völlig löst. Ein minimaler, in Alkohol unlöslicher Rückstand (0,9 g), der bei 265° sintert und sich bei 275 — 280° zersetzt, erweist sich durch die Analyse als Diquecksilberchloridthiophen,

¹⁾ Kues und Paal, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 556 (1886).