Von diesen Säuren ist die erste, wie schon erörtert, α -Methyl- α -carbonsäure :

denn sie wurde von Paal aus einem $\alpha\alpha$ -Dimethylthiophen gewonnen.

Der zweiten und dritten müssen der Entstehung nach die Formeln :

und

zukommen.

Vorstehende Untersuchung wurde im Laboratorium des chemischen Instituts der Universität Halle-Wittenberg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Volhard ausgeführt.

Ueber Verbindungen des Thiophens, seiner Homologen und einiger Ketone mit Quecksilberchlorid;

von *J. Volhard*.

In dem bis dahin bekannt gewordenen Verhalten des Thiophens und seiner Derivate macht sich der Schwefelgehalt dieser Körper, aufser bei ihrer vollständigen Zerstörung durch Oxydationsmittel, sonderbarer Weise gar nicht bemerklich. Das Schwefelatom führt vielmehr die einmal übernommene Rolle des Vertreters für ein Acetylen des Benzols unter den verschiedensten Umständen beharrlich durch. Um so mehr dürften die nachstehend beschriebenen Verbindungen interes-

siren, als sie die ersten sind, in deren Bildung sich das Thiophen wie die Schwefelverbindung eines organischen Radicals verhält. Thiophen und seine Homologen bilden nämlich mit Quecksilberchlorid Verbindungen, wie man solche von den Schwefelalkylen, vom Allyl- und Vinylsulfid kennt.

Schüttelt man Thiophen oder eines seiner Homologen mit einer wässerigen Sublimatlösung, so umkleiden sich die Oeltröpfchen allmählich mit einer weissen Haut, und nach einiger Zeit fällt eine Verbindung, welche die Elemente des Thiophens, Quecksilber und Chlor enthält, als weisser voluminöser Niederschlag aus, während die Flüssigkeit stark saure Reaction annimmt. Der Niederschlag ballt zu Klümpchen zusammen, welche im Innern Thiophen einschliessen und der Berührung mit der Quecksilberlösung entziehen; andererseits wird durch die freiwerdende Salzsäure, da diese die Thiophenquecksilberverbindungen zersetzt, verhindert, dass alles Thiophen mit dem Sublimat in Reaction trete. Man vermeidet das Klumpigwerden des Niederschlags, indem man das Thiophen mit Weingeist verdünnt, und die freiwerdende Salzsäure bindet man durch essigsaures Natron. Gleichwohl gelingt es nicht alles Thiophen niederzuschlagen, und die Versuche, aus den Theerölen die Thiophene mit Quecksilberchlorid abzuscheiden, haben mir höchst unbefriedigende Ergebnisse geliefert.

Die Bildung dieser Quecksilberverbindungen aus dem Thiophen und seinen Homologen erfolgt in der Weise, dass Wasserstoff aus dem Thiophen mit der Hälfte des Chlors im Sublimat Chlorwasserstoff bildet, während der Rest des Quecksilberchlorids HgCl an die Stelle von Wasserstoff in das Thiophen eintritt.

In der Regel entstehen gleichzeitig zwei Verbindungen, indem entweder ein oder zwei Atome Wasserstoff des Thiophens durch HgCl ersetzt werden. Die Monoquecksilberchloridverbindungen sind in Wasser etwas, wenn auch wenig,

auf löslich, reichlicher in kochendem Weingeist, aus welchem man sie gut umkrystallisiren kann, während die Diquecksilberverbindungen in allen indifferenten Lösungsmitteln ganz unlöslich sind.

Durch Salzsäure werden diese Quecksilberverbindungen zersetzt unter Rückbildung des zu ihrer Darstellung angewendeten Thiophens, daneben entsteht Quecksilberchlorid. Eine Abscheidung von Quecksilbersulfid oder Bildung flüchtiger organischer Chlorverbindungen, wie sie bei der Zersetzung der Verbindungen aus Allyl- oder Vinylsulfid und Sublimat von Semmler*) nachgewiesen wurde, konnte in keinem Falle beobachtet werden. Die Zersetzung mit Salzsäure erfolgt bei den Monoquecksilberderivaten leicht, während die Verbindungen nur durch ganz concentrirte Säure, bei anhaltender Digestion in der Wärme und selbst dann in der Regel nicht vollständig in ihre Componenten aufgespalten werden.

Chlorverbindungen der Radicale einbasischer Säuren geben mit den Monoverbindungen sehr leicht Quecksilberchlorid und die Thienylketone, welche V. Meyer mittelst der Friedel-Crafts'schen Reaction dargestellt und als Thienone bezeichnet hat.

Einige dieser Ketone sind von Dr. A. Thiele analysirt worden; ihre Identität mit den V. Meyer'schen Thienonen beweist, daß es die α -Wasserstoffatome des Thiophens sind, welche durch HgCl substituirt werden.

Mit den Diquecksilberverbindungen Diketone zu erzeugen ist mir nicht gelungen.

Chlorverbindungen der Radicale zweibasischer Säuren, wie Succinylchlorid, Chlorkohlenoxyd wirken auf die Quecksilberverbindungen nicht ein; ebensowenig die Ester halogensubstituirtter Säuren oder Halogenverbindungen von Alkylen.

*) Diese Annalen **241**, 121.

Auch flüssiges Chlorcyan mit der Monoquecksilberverbindung im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, blieb ohne Einwirkung.

Zur Bestimmung des Quecksilbers wurden die Monoverbindungen in kochender weingeistiger Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt und bis zum Absitzen des Quecksilbersulfids in der Wärme digerirt; im Filtrat fällt man das Chlor durch Silberlösung. Zur Bestimmung des Schwefels wurde die Substanz mit concentrirter Salpetersäure zuerst im offenen Rohr gelinde erwärmt; nach Beendigung der heftigen Reaction wurde das Rohr zugeschmolzen und 7 bis 8 Stunden lang bei 200 bis 230° erhitzt; der Rohrinhalt wurde dann in Wasser aufgenommen, mit reinem Natron übersättigt, in einer Silberschale eingedampft, geschmolzen und zuletzt bis zum ruhigen Fließen erhitzt. Nach Verjagung der Salpetersäure durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure fällte man mit Chlorbaryum.

Die Diverbindungen setzten der Analyse einige Schwierigkeiten entgegen. Um sie mit Salzsäure zu zersetzen, muß man so anhaltend erhitzen, daß Verlust von Quecksilber zu befürchten ist, auch ist die Zersetzung in der Regel nicht ganz vollständig. Schwefelammonium zersetzt nur oberflächlich; beim Erhitzen mit Schwefelammonium im zugeschmolzenen Rohr bei 150 bis 160° platzten alle Röhren nach 3 bis 4 Stunden, bevor die Substanz völlig zersetzt war. Unvollständig bleibt auch die Zersetzung mit Schwefelammonium und Natronlauge, insofern dabei bald mehr bald weniger, immer freilich nur sehr wenig von der Substanz in grauen Flocken ungelöst zurückbleibt. Nach vielen Versuchen blieb man bei folgendem Verfahren der Quecksilberbestimmung stehen: Die Substanz wurde mit verdünnter Salpetersäure im geschlossenen Rohr 6 bis 8 Stunden lang bei 100° erhitzt; sie geht dabei nur zum kleinen Theil in Lösung, aber der Rückstand ist derartig

aufgelockert, dafs nunmehr beim Kochen mit Natronlauge und Schwefelammonium völlig klare Lösung erfolgt. Das Quecksilber wird jetzt durch Zusatz von Ammoniumnitrat und anhaltende Digestion in der Wärme zur Abscheidung gebracht; das Filtrat vom Schwefelquecksilber wurde zur Trockene verdampft; nach Zusatz von Salpeter geschmolzen und aus der Lösung der Schmelze das Chlor mit Silbernitrat gefällt. Häufiger wurde zur Bestimmung von Schwefel und Chlor die Substanz mit dem vierzigfachen Gewicht eines Gemenges von kohlensaurem Natron (1 Th.) und Salpeter (2 Th.) innig gemischt in geschmolzenes Aetznatron eingetragen; die Lösung der Schmelze wurde getheilt; ein Theil diente zur Chlor-, der andere zur Schwefelbestimmung. Zur Elementaranalyse verbrannte man die Substanz mit Bleichromat; vor die Mischung kam eine lange Schicht gekörntes Chromat, welche während der Verbrennung nur mäßig erhitzt wurde. Der vordere aus dem Ofen herausragende Theil des Rohres war mehrfach verengt; er wurde nach der Verbrennung abgeschmolzen und das Wasser mit der Luftpumpe in das Chlorcalciumrohr übergetrieben *). Das Verbrennungsrohr mufs sehr lang genommen und die Verbrennung sehr langsam geführt werden, sonst geht leicht bis in das Chlorcalciumrohr ein krystallinisches Sublimat über, welches aus Quecksilberchlorid besteht.

Monoquecksilberchloridthiophen, C_4H_3SHgCl . — In eine grofse Flasche giebt man 10 Th. Thiophen, 100 Th. Weingeist, 1000 Th. einer kalt gesättigten Sublimatlösung und 200 Th. einer Lösung von essigsauerm Natron, welche etwa $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes krystallisirtes Salz enthält. Man schüttelt tüchtig durch und läfst unter öfterem Schütteln 4 bis 5 Tage stehen. Der weifse krystallinische Niederschlag wird abfiltrirt. Das Filtrat läfst in der Regel bei längerem Stehen noch

*) Frankland und Duppa, diese Annalen **180**, 107 Anm.

ziemlich viel des gleichen Niederschlages ausfallen. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser kocht man den Niederschlag wiederholt mit reichlichen Mengen von Weingeist aus, so lange die Lösung beim Erkalten noch Krystalle abscheidet. Man filtrirt mit dem Heißwassertrichter. Die Quecksilberverbindung krystallisirt beim Erkalten in weißen Blättchen, welche in der Flüssigkeit fast wie blankes Silber glänzen und nach dem Trocknen ein weißes abfärbendes Pulver darstellen. In kaltem Wasser ist der Körper fast unlöslich; aus kochendem, von welchem er auch nicht eben reichlich aufgenommen wird, fällt er beim Erkalten als krystallinisches Pulver aus. Er schmilzt bei 183° und ist etwas flüchtig; die Sublimation beginnt wenig über 100° und wird bei 210° lebhaft; es lassen sich jedoch nur kleine Mengen sublimiren, in größeren Mengen erhitzt, zersetzt sich der Körper unter Schwärzung.

1. 0,1880 g gaben 0,1356 HgS entspr. 0,1169 Hg und 0,0878 AgCl entspr. 0,0217 Cl.
2. 0,3312 g gaben 0,2385 HgS entspr. 0,2056 Hg und 0,1502 AgCl entspr. 0,03758 Cl.
3. 0,6546 g gaben 0,4683 BaSO₄ entspr. 0,0659 S.
4. 0,6361 g " 0,4630 " " 0,0643 "
5. 0,7960 g " (CO₂ verunglückt) 0,0866 H₂O entspr. 0,0096 H.
6. 0,5288 g " 0,2863 CO₂ entspr. 0,07808 C und 0,0586 H₂O entspr. 0,0065 H.

	Berechnet für C ₄ H ₃ SHgCl	Gefunden			
		1. u. 3.	2. u. 4.	5.	6.
Hg	62,80	62,18	62,08	—	—
Cl	11,14	11,55	11,35	—	—
S	10,05	10,07	10,11	—	—
H	0,94	—	—	1,20	1,23
C	15,07	—	—	—	14,77

Diquecksilberchloridthiophen, C₄H₃SHg₂Cl₂, ist ein weißes abfärbendes erdiges Pulver, in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich; es wird von Säuren sehr schwer angegriffen,

selbst von concentrirter Salpetersäure; wässrige Alkalien sind ohne Einwirkung auf dasselbe.

1. 0,5604 g gaben 0,4729 HgS entspr. 0,4077 Hg und 0,2955 AgCl entspr. 0,0731 Cl.
2. 0,3568 g gaben 0,2990 HgS entspr. 0,2577 Hg.
3. 0,6443 g „ je zur Hälfte 0,1650 AgCl entspr. 0,04082 Cl und 0,1214 BaSO₄ entspr. 0,01667 S.
4. 0,39245 g gaben 0,2033 AgCl.
5. 0,7416 g „ 0,2439 CO₂ entspr. 0,0665 C und 0,0340 H₂O entspr. 0,00378 H.
6. 0,8428 g gaben 0,2757 CO₂ entspr. 0,0752 C und 0,0262 H₂O entspr. 0,00294 H.

	Berechnet für C ₄ H ₂ SHg ₂ Cl ₂	Gefunden			
		1. u. 5.	2. u. 3.	4. u. 6.	
Hg	72,32	72,74	72,25	—	
Cl	12,84	13,04	12,66	12,87	
S	5,80	—	5,18	—	
H	0,36	0,51	—	0,34	
C	8,68	8,97	—	8,92	
	100,00.				

Acetothienon oder Thienymethylketon *),

10 g Monoquecksilberchloridthiophen wurden mit 3,5 g Acetylchlorid im Wasserbade am Rückflusskühler kurze Zeit schwach erwärmt. Gleich im Beginn der Reaction färbte sich die Masse fleischroth, dann allmählich schwarz. Nach 8 stündigem Stehen war der Geruch nach Acetylchlorid verschwunden, und ein aromatischer Geruch zu bemerken. Auf Zusatz von kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction fiel das Quecksilber als gelbes Quecksilberoxyd aus. Nun wurde mit Aether ausgeschüttelt. Das nach dem Abdunsten des Aethers hinterbliebene dunkelbraune Oel wurde fractionirt. Bei 212

*) Die weiteren Versuche sind mehrentheils von Dr. A. Thiele ausgeführt. Vgl. dessen Dissertation, Halle 1891.

bis 213° ging ein hellgelb gefärbtes, aromatisch riechendes Oel über, das bei längerem Stehen eine dunklere Färbung annahm. Die Ausbente betrug 77 pC. der nach der Gleichung

berechneten Menge.

Das so dargestellte Oel ist identisch mit dem von Peter*) aus dem Thiophen nach dem Friedel-Crafts'schen Verfahren mittelst Aluminiumchlorid erhaltenen Acetothienon, dessen Siedepunkt zu 213,5° angegeben wird.

Um dasselbe in Oxim überzuführen wurden 2 g des Reactionsproductes mit 2,2 g salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Soda in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade 12 Stunden lang erwärmt. Die alkoholische Lösung wurde in Wasser gegossen, worauf nach einigen Tagen die Abscheidung eines Krystallbreies erfolgte. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man das Oxim als weisse Krystallmasse vom Schmelzpunkt 110 bis 112°, Peter giebt den Schmelzpunkt 110° an.

0,1734 g Substanz gaben 0,3215 CO₂ entspr. 0,0877 C und 0,0783 H₂O entspr. 0,0087 H.

0,1213 g gaben 0,196 BaSO₄ entspr. 0,027 S.

	Berechnet für C ₄ H ₃ SC(NOH)CH ₃	Gefunden
C	51,06	50,58
H	4,96	5,00
S	22,7	22,26.

Beim mäßigem Erhitzen mit Phenylhydrazin entstand die Hydrazinverbindung: gelbe, leicht zersetzliche Nadeln, welche den auch von Peter beobachteten Schmelzpunkt 96° zeigten.

Thienylphenylketon, C₆H₅COC₄H₃S.

10 g Monoquecksilberchloridthiophen wurden mit 4,4 g Benzoylchlorid gemischt und im Wasserbade am Rückflufs-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2643.

kühler kurze Zeit erwärmt. Auch hier färbte sich die Masse anfangs fleischroth, dann schwarz. Kohlensaures Natron schied ein braunes Oel ab, welches mit Wasserdämpfen übergetrieben wurde. Die ätherische Lösung hinterliefs eine feste, krystallinische Masse, die aus Alkohol umkrystallisirt schöne farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 56° lieferte. Comey *) giebt den Schmelzpunkt des vermittelst Aluminiumchlorid dargestellten Phenylthienylketons zu 55° an.

0,235 g gaben 0,6031 CO_2 entspr. 0,1645 C und 0,0867 H_2O entspr. 0,0096 H.

0,3273 g gaben 0,4121 BaSO_4 entspr. 0,0666 S.

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_2\text{SCOC}_6\text{H}_5$	Gefunden
C	70,2	70
H	4,25	4,1
S	17,1	17,28.

Dijodthiophen. — Jod wirkt auf die Monoquecksilberverbindung nicht ein, dagegen verwandelt es die Diquecksilberverbindung leicht in Dijodthiophen, wenn es in der berechneten Menge damit unter Zusatz von Wasser erwärmt wird. Das Product wurde mit Wasser übergetrieben, in Aether aufgenommen und nach dessen Verdampfen aus Alkohol umkrystallisirt, aus welchem es nach eiuiger Zeit in schönen weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 40° herauskam.

0,2314 g gaben 0,3215 AgJ entspr. 0,1738 J oder 75,1 pC. Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_2\text{J}_2\text{S}$ 75,6 pC.

α -Methylthiophenquecksilberchlorid.

α -Methylthiophen, dargestellt nach P a a l **) durch Destillation von 1 Th. Lävulinsäure und $1\frac{1}{2}$ Th. Phosphortrisulfid, liefert mit Quecksilberchlorid und essigsaurem Natron fast nur die Monoquecksilberverbindung. Der weisse flockige Nieder-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 790.

) Dasselbst **19, 556.

schlag, der sich bei längerem Stehen der Mischung und häufigem Umschütteln bedeutend vermehrte, wurde von kochendem Alkohol fast ganz gelöst; er wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Kurze, durchsichtige Nadeln, meistens auf beiden Seiten wetzsteinartig zugespitzt; unlöslich in Wasser und Aether; Schmelzpunkt 197° . Die Ausbeute betrug 44 pC. der Theorie.

1. 0,7627 g gaben 0,5594 BaSO_4 entspr. 0,0768 S.
2. 0,0963 g „ 0,067 HgS entspr. 0,0578 Hg und 0,0420 AgCl entspr. 0,0104 Cl.
3. 0,3250 g gaben 0,217 CO_2 entspr. 0,0592 C und 0,0436 H_2O entspr. 0,00484 H.
4. 0,3934 g gaben 0,2647 CO_2 entspr. 0,0722 C und 0,0548 H_2O entspr. 0,0061 H.

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_5\text{CH}_2\text{SHgCl}$	Gefunden
S	9,62	10,07
Hg	60,15	59,98
Cl	10,68	10,79
C	18,1	18,2
H	1,5	1,5.

Phenylthiotolylketon,

3 g α -Methylthiophenquecksilberchlorid wurden längere Zeit mit 1,3 g Benzoylchlorid auf dem Wasserbade erwärmt. Mit kohlen-saurem Alkali stark alkalisch gemacht, wurde das Reactionsproduct mit Aether aufgenommen. Das ausgeschiedene gelbe Quecksilberoxyd wurde von der ätherischen Lösung getrennt, letztere getrocknet, und der Aether bis auf einen kleinen Rest abdestillirt. Nach freiwilligem Verdunsten des Aethers blieb ein dunkelgefärbtes Oel zurück, das beim längeren Stehen im Exsiccator krystallinisch erstarrte.

Die Krystallmasse liefs sich durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Ligroin leicht reinigen.

Abweichend von den Angaben Ernst's*), welcher das aus Theerthiolen mittelst Aluminiumchlorid dargestellte Keton als ein Oel beschreibt, erhielt ich schöne, silberglänzende Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 124°.

0,3725 g gaben 0,4370 BaSO₄ entspr. 0,06 S.

0,3112 g „ 0,8114 CO₂ entspr. 0,2113 C und 0,1316 H₂O entspr. 0,0146 H.

	Berechnet für C ₆ H ₅ COC ₄ H ₉ SC ₂ H ₅	Gefunden
S	15,84	16,1
C	71,28	71,1
H	4,95	4,69.

β-Thiolenquecksilberchlorid.

Thiolen aus Brenzweinsäure wurde ganz ebenso wie oben für Thiophen beschrieben mit Quecksilberchlorid behandelt.

Monoquecksilberchlorid-β-thiolen, C₅H₅S.HgCl, krystallisiert aus der heißen Lösung in absolutem Alkohol beim Erkalten in feinen weissen, büschelförmig vereinigten Nadelchen; viel davon bleibt in der alkoholischen Mutterlauge gelöst und läßt sich daraus durch Verdünnen mit Wasser abscheiden.

0,4207 g gaben 0,2976 HgS entspr. 0,2565 Hg und 0,1804 AgCl entspr. 0,0446 Cl.

	Berechnet für C ₅ H ₅ SHgCl	Gefunden
Hg	60,18	60,97
Cl	10,65	10,60.

Diquecksilberchlorid-β-thiolen, C₅H₄S.Hg₂Cl₂, ist weis, körnig, in allen Lösungsmitteln unlöslich und wird selbst von concentrirter Salpetersäure nur schwer angegriffen.

0,4566 g gaben 0,1929 BaSO₄ entspr. 0,0265 S.

0,2102 g „ 0,1714 HgS entspr. 0,1477 Hg.

0,2102 g „ 0,1055 AgCl „ 0,0261 Cl.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 3280.

	Berechnet für $C_4HSCH_3Hg_2Cl_4$	Gefunden
S	5,64	5,8
Hg	70,54	70,26
Cl	12,52	12,41.

β-Isopropylthiophenquecksilberchlorid.

5 g *β*-Isopropylthiophen dargestellt aus Isopropylbernsteinsäure oder Pimelinsäure gaben 15 g Quecksilberverbindung, ein Gemisch von 10 g der in Alkohol löslichen Mono- und 5 g der in Alkohol unlöslichen Diverbindung.

Monoquecksilberchloridisopropylthiophen, $C_3H_7 \cdot C_4H_2 \cdot HgCl$, krystallisiert aus heißem Alkohol in schönen, langen weißen Nadeln; es ist auch in Aether löslich, nicht in Wasser; Schmelzpunkt 137° .

1. 0,1020 g gaben 0,066 HgS entspr. 0,0568 Hg und 0,042 AgCl entspr. 0,0103 Cl.
2. 0,2778 g gaben 0,2354 CO_2 entspr. 0,0642 C und 0,071 H_2O entspr. 0,0079 H.
3. 0,2175 g gaben 0,1847 CO_2 entspr. 0,0504 C und 0,0522 H_2O entspr. 0,0058 H.

	Berechnet für $C_4H_2(C_3H_7)SHgCl$	Gefunden		
		1.	2.	3.
Hg	55,48	55,68	—	—
Cl	9,85	10,09	—	—
C	23,3	—	23,1	23,15
H	2,5	—	2,8	2,66.

Diquecksilberchloridisopropylthiophen, $C_3H_7 \cdot C_4HS \cdot Hg_2Cl_2$, ist eine weiße, körnige Masse, unlöslich in allen Lösungsmitteln und wird von concentrirter Salpetersäure nur schwer angegriffen.

1. 0,0971 g gaben 0,0756 HgS entspr. 0,0652 H und 0,0465 AgCl entspr. 0,0115 Cl.
2. 0,3325 g gaben 0,1705 CO_2 entspr. 0,0465 C und 0,0449 H_2O entspr. 0,003 H.
3. 0,3791 g gaben 0,138 $BaSO_4$ entspr. 0,019 S.

	Berechnet für $C_4HSC_2H_5Hg_2Cl_2$	Gefunden		
		1.	2.	3.
Hg	67,23	67,14	—	—
Cl	11,93	11,82	—	—
C	14,1	—	13,98	—
H	1,34	—	1,5	—
S	5,4	—	—	5,00.

Quecksilberchloridverbindungen der Ketone.

Nach den vorstehend beschriebenen Beobachtungen lag die Frage nahe, ob auch die acetylierten Thiophene in derselben Weise wie die alkylirten befähigt seien, Quecksilberchloridverbindungen zu liefern.

Diesbezügliche Versuche haben ergeben, daß das Thienon sich allerdings mit Quecksilberchlorid verbindet, aber nicht wie das Thiophen und seine Homologen unter Austausch von Wasserstoff gegen einen Rest des Quecksilberchlorids, sondern additionell, ohne Austritt von Chlorwasserstoff.

Merkwürdiger Weise bilden auch andere schwefelfreie Ketone solche molecularen Verbindungen mit Quecksilberchlorid, so das Acetophenon und Benzophenon.

2 g *Acetothienon*, in wenig Alkohol gelöst, wurden mit einer kalt gesättigten Lösung von 9,34 g Sublimat und wenig essigsaurem Natron versetzt. Die milchige Lösung wurde schwach angewärmt, filtrirt und in eine flache Schale gegossen. Nach einiger Zeit schieden sich lange, weiße Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wurden. Dieselben zeigen den Schmelzpunkt 68° und lassen deutlich den Ketongeruch wahrnehmen.

0,2615 g Substanz gaben 0,1572 HgS entspr. 0,1355 Hg und 0,1988 AgCl entspr. 0,0492 Cl.

	Berechnet für $C_2H_3OC_4H_8S.HgCl_2$	Gefunden
Hg	50,4	51,8
Cl	17,9	18,8.

Ebenso wie Acetothienon verhalten sich die Ketone, Acetophenon und Benzophenon; zur Bildung dieser Doppelverbindungen ist mithin die Anwesenheit von Schwefel nicht erforderlich.

2 g *Acetophenon*, in wenig Alkohol gelöst, wurden mit der zur Bildung der Doppelverbindung nothwendigen Menge Quecksilberchlorid versetzt und ganz ebenso behandelt wie gerade vom Acetothienon beschrieben ist; nach einiger Zeit schieden sich grofse, weifse Nadeln ab. Dieselben sind löslich in Wasser, Alkohol und Aether und schmelzen bei 59°.

0,4420 g gaben 0,2624 HgS entspr. 0,2262 Hg und 0,1167 AgCl entspr. 0,0289 Cl.

	Berechnet für $C_8H_8COCH_3HgCl_2$	Gefunden
Hg	51,14	51,18
Cl	18,16	18,3.

Bei der Darstellung der Doppelverbindung aus *Benzophenon* und Quecksilberchlorid wurde ganz in derselben Weise verfahren, wie bei den schon angeführten. Lange, weifse, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 81°.

0,1906 g Substanz gaben 0,1003 HgS entspr. 0,08647 Hg und 0,1227 AgCl entspr. 0,0305 Cl.

	Berechnet für $C_8H_8COC_6H_5HgCl_2$	Gefunden
Hg	45,25	45,3
Cl	15,5	15,9.

Alle diese Verbindungen sind sehr leicht zersetzlich; sie riechen immer nach dem in ihnen enthaltenen Keton, welches sich allmählich verflüchtigt, wenn die Verbindung an der Luft steht. Die Analysen ergaben daher immer einen kleinen Ueberschufs von Quecksilberchlorid.