

## Über Merkurierungen mit Quecksilbercyanat

ERIK SÖDERBÄCK

*Chemisches Institut der Universität Uppsala, Schweden*

Es wurden Cyanatomercuriverbindungen von Pyrrol, Furan und Thiophen sowie von den 2-Methylderivaten der beiden letzteren durch Einwirkung von Mercuricyanat in Wasser auf die Wasserstoffverbindungen dargestellt. Von Pyrrol wird dabei in sehr glatter Reaktion ausschliesslich Dimerkuriverbindung gebildet, von Furan und Thiophen Mono- nebst Diderivat und von 2-Methylfuran (Silvan) und 2-Thiotolen lediglich 5-Monoderivat. Die Monoderivate sind gut kristallisierte Verbindungen mit scharfen Schmelzpunkten, die Diderivate sind nicht ohne Zersetzung schmelzbar. Die Monoderivate konnten auch in glatt verlaufenden Reaktionen durch Einwirkung von Mercuricyanat auf die entsprechenden Merkuridiaryle in Aceton gewonnen werden; es zeigte sich, dass auch stark komplexe Merkurisaltze wie Cyanid und  $\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{Cl}_2$  einer solchen Umsetzung fähig sind. Bei Behandlung von Monomercuricyanate mit Natriumjodid in Aceton werden sie in Merkuridiaryle zurückverwandelt, wobei die Cyanatgruppe als Natriumcyanat quantitativ ausgeschieden wird.

Das Quecksilberchlorid gibt bekanntlich Addukte mit einer Menge von Stoffen, die als Elektronendonatoren fungieren können. Wegen der grossen Ähnlichkeit zwischen Chlorid und Cyanat kann vermutet werden, dass das Cyanat zu analoger Adduktbildung im Stande ist. Da die Merkurierung mit Quecksilbercyanat wenigstens nicht schneller als diejenige mit dem Chlorid verläuft, sind die Aussichten zur Isolierung von Cyanataddukten, z.B. mit in Petroleum vorkommenden Schwefelverbindungen, gut.

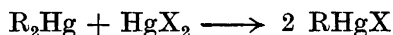
In einer früheren Mitteilung<sup>1</sup> ist über die Darstellung und Eigenschaften einiger Metallcyanate berichtet worden. Besonderes Interesse wurde dabei dem Mercuricyanat  $\text{Hg}(\text{OCN})_2$  gewidmet, namentlich wegen gewisser hervorstechenden Ähnlichkeiten mit Quecksilberchlorid. Von diesen wurde der merkurierende Effekt von  $\text{Hg}(\text{OCN})_2$  auf gewisse heterocyclische Kerne kurz gestreift. Diese Reaktion ist nun etwas ausführlicher studiert worden, und die dabei gewonnenen Resultate sollen hier besprochen werden.

Auf Benzol und Benzolhomologen ist  $\text{Hg}(\text{OCN})_2$  eben wie  $\text{HgCl}_2$ , wenigstens bei Zimmertemperatur, ohne Einwirkung; mit Pyrrol, Furan und Thiophen sowie deren Homologen treten in Wasser Merkurierungen ein und die dabei entstehenden Produkte sind mit denjenigen von  $\text{HgCl}_2$  als merkurierendes Agens durchaus analog. Besonders lebhaft ist in beiden Fällen die Reaktion mit Pyrrol; es wird sofortiges Ausfallen einer weissen Substanz beobachtet, wenn eine alkoholische Lösung von Pyrrol zu einer wässrigen gesättigten

Lösung von  $\text{HgCl}_2$  bzw.  $\text{Hg}(\text{OCN})_2$  getropft wird. Die bei der Reaktion mit  $\text{Hg}(\text{OCN})_2$  entstehende Cyansäure tritt in so grossen Konzentrationen auf, dass sie trotz ihrer grossen Hydrolysegeschwindigkeit leicht durch den stechenden Geruch und andere Eigenschaften nachgewiesen werden kann. Das Reaktionsprodukt ist in diesem Fall Dicyanatomerkuripyrrol  $\text{C}_4\text{H}_2\text{NH}(\text{HgOCN})_2$  über dessen Struktur gegenwärtig nichts bestimmtes ausgesagt werden kann.

Die Reaktion von  $\text{Hg}(\text{OCN})_2$  mit Furan und Thiophen hat einen wesentlich langsameren Verlauf als mit Pyrrol und in diesem Fall entstehen eben wie mit  $\text{HgCl}_2$  teils Mono- und teils Dimerkurierungsprodukte, von denen erstere als 2- und letztere als 2,5-Derivate zu betrachten sind. Sie können durch die Löslichkeit der Monoderivate in Äther leicht separiert werden; die Reindarstellung der Diderivate kann durch Extraktion mit Aceton bewirkt werden. Das Produkt aus Pyrrol ist in Aceton reichlich löslich, dasjenige aus Furan weniger und dasjenige aus Thiophen am schwersten löslich. Wenn die 2- oder 5-Stellung in Furan oder Thiophen durch Methyl besetzt ist, werden ausschliesslich Monoderivate gebildet, wodurch die Annahme, dass die Dimerkurierung in 2- und 5-Stellung angreift, erhärtet wird.

Die bisher dargestellten Monoarylmerkuricyanate sind gut kristallisierbare, in Wasser unlösliche Verbindungen von bestimmten Schmelzpunkten, die wesentlich niedriger als diejenigen der entsprechenden Chloride liegen. Sie können auch nach einer zweiten Methode erhalten werden; es ist lange bekannt, dass Quecksilberverbindungen vom Typus  $\text{R}_2\text{Hg}$ , wo R ein aliphatisches oder aromatisches Radikal bedeutet, mit Merkurisaltzen leicht nach der Gleichung



disproportioniert werden. Als Lösungsmittel werden meistens Alkohol oder Aceton verwendet. Die Reaktion mit  $\text{Hg}(\text{OCN})_2$  wurde in Aceton studiert und als Merkuride diejenige von Phenyl, 2-Furyl, 2-Thienyl sowie die 5-Methyl-derivate der beiden letzteren benutzt. Die daraus gebildeten Arylmerkuricyanate waren mit den durch direkte Merkurierung von den entsprechenden Wasserstoffverbindungen gewonnenen identisch. Der Reaktionsverlauf war schon bei Zimmertemperatur ein sehr glatter und Steigerung der Temperatur wurde deshalb nur zwecks Abschliessen der Reaktion zugegriffen.

Die obige Reaktion kann in gewissen Fällen auch mit stark komplexen  $\text{Hg}^{2+}$ -Salzen wie Cyaniden durchgeführt werden. So konnten mit der Verbindung  $\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{Cl}_2$ , also dem  $\text{Hg}^{2+}$ -Salz des Chlor-merkaptothiodiazols<sup>3</sup>, und Merkuridiphenyl sowie Merkuri-2-di-thienyl gut kristallisierte Verbindungen von scharfen Schmelzpunkten,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}$  bzw.  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}\cdot\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}$ , dargestellt werden. Der Umstand dass auch stark komplexe Merkurisalze reagieren lässt vermuten, dass auch das mit Merkuricyanat isomere Fulminat sich mit gewissen Hg-Dialkylen oder Arylen umsetzen lassen wird, wodurch vielleicht Initialzündler mit variabler Explosivität gewinnbar wären.

Mono-chlormerkuriverbindungen von Thiophen und Furan setzen sich in acetonischer Lösung glatt mit einem Mol Jod- bzw. Rhodannatrium zu Jod- bzw. Rhodan-merkurithiophen oder Furan um. Ein weiteres Mol NaJ bewirkt aber Bildung von  $\text{HgJ}_2$  als komplexes Jodid und danebst Merkuridiaryl. Da

das komplexe  $\text{NaHgJ}_3$  in Aceton löslich ist, kann das gebildete Diarylquecksilber durch Ausfällen mit Wasser isoliert werden. Phenyl und *p*-Tolyl und  $\alpha$ -Naphthylmerkurichlorid geben nur die erste Stufe der Reaktion<sup>4</sup>. Furyl- und Thienylmerkuricyanat reagieren mit NaJ in Aceton genau wie die Chloride, wobei die Cyanatgruppe als NaOCN quantitativ abgeschieden wird, das nach Waschen mit Aceton von grosser Reinheit, namentlich ganz frei von Karbonat, isoliert werden kann.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Das für die folgenden Versuche benutzte Merkuricyanat war aus Quecksilberchlorid und Silbercyanat in Äther nach dem in einer früheren Mitteilung gegebenen Verfahren dargestellt.

*Mercurierung von Pyrrol.* Zu einer Lösung von 5,54 g  $\text{Hg}(\text{OCN})_2$  in 100 ml Wasser wurden langsam und unter regem Umschütteln 0,8 (ber. 0,67) ml Pyrrol in 10 ml Alkohol gelöst, getropft. Ein weisser Niederschlag entstand sofort, und der Geruch von HOCN wurde beobachtet. Das Reaktionsgemisch blieb über Nacht stehen und der Niederschlag dann auf ein Glasfilter G4 gesammelt, mehrmals mit Wasser gewaschen und in Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Gewicht 5,24 g statt 5,22. Das wässrige Filtrat enthielt nur geringe Mengen von Hg-Salz. Das Präparat wurde mit 500 ml Aceton extrahiert, wobei 0,75 g ungelöst blieben. Durch Abdestillieren des Acetons konnten 4,33 g des Merkurierungsproduktes als rein weisses undeutlich kristallines Pulver isoliert werden. Die Substanz wird von Salzsäure glatt unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung aufgelöst, was bei der Hg-Analyse (gravimetrisch als HgS) ausgenutzt wurde. (Gef. Hg 73,10; N 7,68 (Kjeldahl). Ber. f.  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}(\text{HgOCN})_2$  (550,3): Hg 72,91; N 7,69).

*Mercurierung von Thiophen.* 26,9 g  $\text{Hg}(\text{OCN})_2$  wurden in 450 ml Wasser gelöst und zu der Lösung eine solche von 31 g NaAc (Anhydrid) in 140 ml Wasser nebst 10 ml Thiophen gegossen. Das Gefäss, eine Flasche von 1 Liter, wurde mit einem Kork verschlossen. Das Reaktionsgemisch blieb während 10 Tagen bei Zimmertemperatur stehen; dann und wann wurde umgeschüttelt und die gebildete Kohlensäure ausgelassen. Der Niederschlag von Merkurierungsprodukten löste sich anfänglich im Thiophenüberschuss auf, fiel aber in dem Masse als dieses verbraucht wurde wieder aus. Wenn die Reaktion abgeschlossen war, wurde der Niederschlag auf ein Glasfilter G4 gesammelt, mehrmals mit Wasser gewaschen und in Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Ausbeute 26,6 g. Das Präparat wurde mit 1500 ml Äther extrahiert, der unlösliche Rückstand mit Äther gewaschen und getrocknet; Gewicht 8,8 g. Die Ätherlösung wurde auf dem Wasserbade konzentriert, wonach 17 g Monomerkurierungsprodukt isoliert und durch nochmaliges Umlösen aus Äther gereinigt wurden. Prismen von Schmelzp. 104–105°. Für die Hg-Bestimmung wurde mit konz. HCl zersetzt und in der verdünnten Lösung Hg als HgS bestimmt. Stickstoff nach Kjeldahl. (Gef. Hg 61,56; N 4,27. Ber.f.  $\text{C}_4\text{H}_3\text{SHgOCN}$  (325,63): Hg 61,61; N 4,30). Löslichkeit in Äther bei 20° 1,75 g pro 100 ml.

Der in Äther unlösliche Rückstand von 8,8 g wurde mit heissem Aceton extrahiert, was ziemlich zeitraubend war. Es konnten dabei 6,2 g Substanz aufgelöst und durch Einengen der Lösung isoliert werden.

Für die Hg-Analyse wurde die Substanz mit Salzsäure zersetzt und aus der verdünnten Lösung HgS ausgefällt. Stickstoff nach Kjeldahl. (Gef. Hg 70,55; N 4,77. Ber.f.  $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{HgOCN})_2$  (567,35): Hg 70,72; N 4,93). Löslichkeit in Aceton bei 20° 0,08 g pro 100 ml. Molverhältnis Mono:Dimerkuriprodukt betrug bei diesen Versuch 4,7. Merkurierungen von Thiophenen mit  $\text{HgCl}_2$  sind in grosser Anzahl von Steinkopf<sup>2</sup> und Mitarbeitern ausgeführt worden.

*Mercurierung von Furan.* 14,23 g  $\text{Hg}(\text{OCN})_2$  wurden in 220 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und diese Lösung mit einer solchen von 16 g NaAc in 75 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gemischt. Es wurden nun 5 ml Furan zugestzt, wonach das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde. Ab und zu wurde umgeschüttelt. Nach einem Tage war eine beträchtliche Quantität eines gelbweissen Niederschlags ausgefallen. Nach zwei Tagen wurde das gebildete  $\text{CO}_2$  ausgelassen und dann weiter alle zwei Tage. Nach 14 Tagen konnte die Reaktion als beendet angesehen werden; der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 13,22 g. Bei Extraktion mit 800 ml Äther wurde ein in Äther unlöslicher Rückstand von 4,80 g erhalten. Durch Einengen der Ätherlösung

auf dem Wasserbade konnten 7,9 g einer in glänzenden Prismen kristallisierenden Substanz isoliert werden. Die Substanz wurde durch Umlösen aus Äther gereinigt und schmolz dann bei 122–123°. (Gef. Hg 65,05; N 4,52. Ber.  $C_4H_5O.HgOCN$  (309,69): Hg 64,78; N 4,53). Löslichkeit in Äther bei 20° 1,04 g in 100 ml.

Das in Äther nicht lösliche Reaktionsprodukt, 4,8 g, wurde mit 500 ml Aceton extrahiert, wobei 0,5 g ungelöst blieben. Die etwas braun gefärbte Lösung wurde durch Abdestillieren des Acetons konzentriert, wobei zuletzt eine weisse feinkristallinische Substanz ausfiel. Totalausbeute 3,91 g. (Gef. Hg 72,62; N 5,01; Ber. f.  $C_4H_5O(HgOCN)_2$  (551,31): Hg 72,78; N 5,08). Löslichkeit in Aceton bei 20° 0,75 g pro 100 ml.

Die Verbindung ist wie die analoge Thiophenverbindung nicht ohne Zersetzung schmelzbar. Das Molverhältnis Mono:Diverbindung beträgt bei diesem Versuch 3,2.

Chlormerkurifurane sind von Gilman und Wright<sup>5</sup> dargestellt worden.

*Mercurierung von 2-Methylthiophen.* Zu einer Lösung von 25,5 g  $Hg(OCN)_2$  in 400 ml  $H_2O$  wurde eine solche von 33 g NaAc in 110 ml  $H_2O$  gesetzt und ferner 9,5 ml 2-Thiotole. Schon nach einigen Minuten Kristallausfällung. Das Reaktionsgemisch wurde bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann und wann umgeschüttelt; jeden Tag wurde die Flasche zwecks Druckausgleich geöffnet. Nach 6 Tagen konnte keine weitere Drucksteigerung beobachtet werden, und der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser mehrmals gewaschen und in Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 29,9 g. Teor. f.  $CH_3C_4H_2S.HgOCN$  30,43 g. Die Substanz wurde mit 4 Liter Äther extrahiert, wobei 0,09 g ungelöst blieben. Der Äther wurde zum grössten Teil abdestilliert, wobei 28,4 g rein weisser Kristalle erhalten wurden. Schmelzp. 146–146,5°. Umlösen aus Äther bewirkte keine Änderung des Schmelzpunktes. Da die Verbindung durch konzentrierte Salzsäure recht träge zersetzt wird, wurde die Substanz zwecks Hg-Analyse mit Brom in Wasser zersetzt, das überschüssige Brom nach Filtrieren mit Hydroxylaminhydrochlorid reduziert und dann Hg als  $HgS$  mit  $H_2S$  ausgefällt. (Gef. Hg 59,50; N 4,05 Ber. f.  $CH_3C_4H_2S.HgOCN$  (339,76): Hg 59,05; N 4,12).

*Mercurierung von 2-Methylfuran (Silvan).* Eine Lösung von 24,9 g  $Hg(OCN)_2$  in 440 ml Wasser wurde mit einer solchen von 33 g NaAc in 150 ml Wasser gemischt und zu der Lösung 10,0 ml Silvan gegossen. Nach kurzer Zeit Ausfällung eines gelblich weissen Körpers. Das Reaktionsgefäss wurde jeden Tag geöffnet. Nach 5 Tagen konnte keine weitere Drucksteigerung beobachtet werden, und nach 8 Tagen wurde der Niederschlag mit Wasser gewaschen und in Vakuum getrocknet. Gewicht 26,0 g; teor. 28,3 g. Präparat wurde mit 1 200 ml Äther extrahiert, wobei 2,3 g einer graubraunen Substanz ungelöst blieb. Die fast farblose Ätherlösung wurde auf dem Wasserbade auf ein Volumen von 50 ml konzentriert, wobei reichliche Kristallisation in Tafeln eintrat. Nach Kühlen in Kälteschrank wurde abfiltriert und in Vakuum getrocknet. Gewicht 21,3 g Schmelzp. 114–115°. (Gef. Hg 62,35; N 4,27 Ber. f.  $CH_3C_4H_2O.HgOCN$  (323,73): Hg 61,98 N 4,32).

*Darstellung von  $C_6H_5HgOCN$  aus  $(C_6H_5)_2Hg$  und  $Hg(OCN)_2$ .* 3,54 g Quecksilberdiphenyl wurden in 25 ml Aceton gelöst und dazu eine Lösung von 2,84 g  $Hg(OCN)_2$  in 15 ml Aceton gegeben. Reaktion unter schwacher Wärmeentwicklung. Nach einiger Zeit wurde die Lösung filtriert und das Aceton fast vollständig abdestilliert, wobei zuletzt plötzliche Kristallisation eintrat. Gewicht der Kristalle nach Trocknen in Vakuum 6,13 g; teor. 6,38 g. Löslich mit einem kleinen Rückstand in 400 ml Äther. Nach Filtrieren wurde der Äther bis auf 50 ml abdestilliert, wobei Kristallisation in glänzenden Schuppen eintrat. Gewicht nach Trocknen 4,85 g. Schmp. 124–125°. (Gef. Hg 62,81. Ber. f.  $C_6H_5HgOCN$  (319,73): Hg 62,74).

Das entsprechende Cyanid  $C_6H_5HgCN$  kann in ganz analoger Weise aus  $Hg(CN)_2$  dargestellt werden. Es schmilzt bei 204–205° und ist in Äther sehr schwerlöslich. Kristallisiert aus Aceton in Prismen. Die Thiophen- und Furancyanide sind auch dargestellt worden. Sie schmelzen erheblich niedriger, ersteres bei 120–121° und letzteres bei 123–123,5°.

*Einwirkung von  $(C_6H_5)_2Hg$  auf  $Hg(SCN)_4Cl_2$ .* 1,77 g  $(C_6H_5)_2Hg$  wurden in 25 ml Aceton gelöst und zu dieser Lösung 2,52 g  $Hg(SCN)_4Cl_2$  gesetzt. Nach wenigen Augenblicken war der Kolbeninhalt zu einem Kristallblei erstarrt. Durch Zusatz von weiteren 50 ml Aceton und Wärmen konnte praktisch vollständige Auflösung erreicht werden. Durch Abkühlen der heiss filtrierten Lösung konnte Kristallisation bewirkt werden. Abfiltrieren und Waschen mit kleinen Acetonmengen und Trocknen in Vakuum. Gewicht 2,65 g. Die Substanz wurde aus 50 ml siedendem Aceton umkristallisiert und schmolz dann bei 129,5–130°; Prismen. (Gef. Hg 46,42. Ber. f.  $C_6H_5Hg(SCN)_2Cl$  (429,3): Hg 46,73).

Die aus Hg-2-Dithienyl in analoger Weise dargestellte Verbindung  $C_4H_3S-Hg(SCN)Cl_2$  hat denselben Schmelzpunkt, 129–130°, was wahrscheinlich in der Grösse des Chlordithiocyanations seine Erklärung findet.

*Darstellung von  $C_4H_3S-HgOCN$  aus  $Hg(C_4H_3S)_2$  und  $Hg(OCN)_2$ .* Quecksilber 2-Dithienyl wurde nach Steinkopf <sup>4</sup> dargestellt. 3,66 davon und 2,84 g  $Hg(OCN)_2$  wurden in 40 ml Aceton zu einer etwas trüben Lösung aufgelöst. Nach etwa 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Lösung durch ein Glasfilter G4 filtriert und das Aceton auf dem Wasserbad vollständig abdestilliert. Der flüssige Rückstand erstarrte sofort bei Kühlen mit kaltem Wasser. Gewicht nach Trocknen in Vakuum 6,46 statt 6,51 g; löste sich vollständig in 370 ml Äther. Nach Filtrieren durch Glasfilter G4 wurde der Äther bis auf ein Volumen von 50 ml abdestilliert, wobei Kristallisation eintrat. Abfiltrieren und Waschen mit etwas Äther und Trocknen in Vakuum. Gewicht 4,46 g. Schmelzpt. 104–105°. Identisch mit der durch direkte Merkurierung von Thiophen mit  $Hg(OCN)_2$  dargestellten Substanz.

*Darstellung von  $C_4H_3O.HgOCN$  aus 2,2'-Quecksilberdifuryl und  $Hg(OCN)_2$ .* 2,2'-Quecksilberdifuryl wurde nach Gilman und Wright <sup>5</sup> aus 2-Chlormerkurifuran und NaJ in Aceton dargestellt, wobei auf die etwas abenteuerliche Reinigung durch Vakuumdestillation verzichtet wurde. 1,20 g der Verbindung wurden in 10 ml Aceton gelöst und dazu eine Lösung von 1,04 g  $Hg(OCN)_2$  in 5 ml Aceton gegeben. Nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Aceton abdestilliert. Der flüssige Rückstand erstarrte sofort bei Kühlen mit kaltem Wasser. Er wurde pulverisiert, mit 20 ml Wasser gewaschen und in Vakuum getrocknet. Gewicht 1,85 g; löste sich vollständig in 200 ml Äther. Nach Abdestillieren des Äthers konnten 1,7 g Substanz als glänzende farblose Prismen isoliert werden. Schmelzpt. 122–122,5°. Identisch mit dem durch direkte Merkurierung von Furan dargestellten Cyanat.

*Darstellung von Quecksilber-5,5'-Dithiolyol.* 16 g  $CH_3C_4H_2S.HgOCN$  wurden glatt in 200 ml Aceton gelöst und zu dieser Lösung eine solche von 16 g NaJ in 75 ml Aceton gesetzt. Sofortiges Ausfällen einer weissen feinkristallinischen Substanz. Nach Stehen über Nacht wurde abfiltriert, mehrmals mit Aceton gewaschen und getrocknet. Gewicht 2,83 g. Die Substanz war reines NaOCN. Nach Konzentrieren der Acetonlösung auf ein Volumen von 50 ml wurden 400 ml Wasser zugestzt, wobei eine weisse Substanz ausfiel. Nachdem sich die Mutterlauge geklärt hatte, wurde der Niederschlag auf einem Glasfilter G4 gesammelt, mit Wasser gewaschen und in Vakuum getrocknet. Gewicht 11,97 g. Umlösen aus 700 ml Äther und Konzentrieren der Lösung auf dem Wasserbade bis auf 35 ml. Nach Kühlen in Kühlschränk wurden die Kristalle abfiltriert und getrocknet. Gewicht 9,03 g. Nach Reinigung durch Umkristallisation aus siedendem Alkohol schmolz die Substanz bei 158–160°. Nach Steinkopf schmilz die Substanz bei 162–162,5°.

*Überführung von Quecksilber 5,5'-Dithiolyol in 5-Mercuricyanato-2-Thiolen mit  $Hg(OCN)_2$ .* 1,97 g  $(CH_3C_4H_2S)_2Hg$  wurden in 50 ml Aceton suspendiert wobei partielle Auflösung eintrat. Es wurden nun 1,42 g  $Hg(OCN)_2$  zugestzt, was schnelle Auflösung des Merkurids bewirkte. Nach Stehen über Nacht wurde die Flüssigkeit filtriert und das Aceton bis zum Eintreten von Kristallisation abdestilliert. Kühlen mit kaltem Wasser bewirkte reichliche Kristallisation und nach einigem Stehen wurden die Kristalle abfiltriert und getrocknet. Gewicht 2,07 statt 3,39 g. Reinigung durch Umlösen aus 280 ml Äther. Blättchen von Schmelzpt. 145–146°. Aus Aceton konnte die Substanz als grosse Tafeln von rhombischem Habitus erhalten werden.

Für die Ausführung von Kjeldahlanalysen danke ich dem hiesigen Analytischen Centrallaboratorium, Vorstand Dr. F. Nydahl.

## LITTERATUR

1. Söderbäck, E. *Acta Chem. Scand.* **11** (1957) 1622.
2. Steinkopf, W. *Die Chemie des Thiophens*, Dresden und Leipzig 1941.
3. Söderbäck, E. *Ann.* **465** (1928) 187.
4. Steinkopf, W. *Ann.* **413** (1917) 310.
5. Gilman, H. und Wright, G. *J. Am. Chem. Soc.* **55** (1933) 3302.

Eingegangen am 30. April 1959.