

Hiernach fällt das Quecksilbercyanid völlig aus der Reihe der Quecksilbersäureimide heraus, und es liegt die Annahme nahe, dass hier keine Quecksilber-Stickstoff-, sondern eine Quecksilber-Kohlenstoff-Bindung vorliegt. Letztere ist auch nach den Untersuchungen Hofmann's durch besondere Beständigkeit ausgezeichnet. Auch durch die absolut neutrale Reaction unterscheidet sich das Quecksilbercyanid von den früher besprochenen Quecksilber-Säureimiden.

Die Versuche werden in verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

206. H. Ley und K. Schaefer: Ueber Silbersalze von Säureamiden und Säureimiden. I.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 26. März 1902.)

Während hinsichtlich der Constitution der Quecksilbersäure-Amide und -Imide als Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen in Folge der grossen Atomaffinität zwischen dem Metall und Stickstoff Zweifel wohl nicht mehr bestehen dürften, ist die Frage nach der Natur der für die organische Chemie ungleich wichtigeren Silbersalze von Säure-Amiden resp. -Imiden noch als eine offene zu betrachten.

Von den meisten Autoren, so von Tafel¹⁾ und neuerdings von W. Wislicenus²⁾ wird die Ansicht vertreten, dass in den Silbersäureamiden, z. B. dem Silberbenzamid, das Metall an Sauerstoff gebunden sei.

Bei einer gewissen Aehnlichkeit zwischen Quecksilber und Silber in elektrochemischer Hinsicht — beide Metalle sind Nachbarn in der Spannungsreihe —, könnte man auch beim Silber eine bestimmte, wenn auch weit geringere Atomaffinität zum Stickstoff vermuthen und in den Silbersäureamiden Körper mit Silber-Stickstoff-Bindung erblicken, eine Annahme, mit welcher die Reactionen dieser Salze, z. B. die Bildung von Sauerstoffäthern bei der Alkylierung, ebenfalls vereinbar sind.

Dass thatsächlich eine Metall-Stickstoff-Bindung bei Silbersäureamiden und demnach auch wohl bei -Imiden berücksichtigt werden muss, zeigen Beobachtungen von Titherley³⁾, welcher zwei Silberacetamide darstellen konnte und zwar ein weisses, früher schon bekanntes und ein orangegelbes Salz. Letzteres konnte zwar nicht völlig rein erhalten werden, aber es wurde auf indirectem Wege ziemlich wahrscheinlich gemacht, dass ein Silbersalz des Acetamids vorlag. Titherley sieht letzteres Salz als Silber-Stickstoff-Verbindung an.

¹⁾ Diese Berichte 23, 103 [1890]. ²⁾ Ann. d. Chem. 312, 52.

³⁾ Journ. chem. Soc. 79, 391 [1901].

Zur Existenz gelber bis orangefarbener, organischer Silbersalze, die sich von einer farblosen Wasserstoffverbindung ableiten — eine gewiss auffällige Erscheinung —, liefern die nachfolgenden Beobachtungen und Versuche über Silbersalze von Urethanen weiteres Material. Die Versuche wurden schon vor ca. $\frac{1}{2}$ Jahr angestellt und zwar ohne Kenntniss der Titherley'schen Arbeiten.

Versetzt man eine wässrige oder alkoholisch-wässrige Lösung von Urethan mit Silbernitrat (es kam stets ein Ueberschuss des Ersteren in Anwendung, 8—10 Moleküle auf 1 Molekül Silbernitrat) und fügt unter Abkühlung tropfenweise 1 Mol.-Gew. Natronlauge hinzu, so entsteht im ersten Augenblick ein hellgelber Niederschlag, der sofort orangefarben wird. Selbst ein beträchtlicher Ueberschuss von Natronlauge bewirkt keine Schwärzung, d. h. Fällung von Silberoxyd. Nach dem Abfiltriren, Abpressen auf Thon und Trocknen über Phosphorpentoxyd stellt der Körper eine dunkelrothe Masse dar, die einer eingetrockneten Gallerte ähnlich sieht. Zerrieben bildet das Salz ein hellziegelrothes Pulver. In seinem Aeusseren besitzt das Salz eine gewisse Aehnlichkeit mit dem schon von Mulder dargestellten Quecksilbersalz des Urethans, das wir ebenfalls präparirten. Beide Salze bilden nämlich zuerst mehr schleimige Massen, welche erst nach längerer Zeit mehr körnige Form annehmen.

Die Versuche, gut stimmende Analysenzahlen zu erhalten, wurden durch die Zersetzlichkeit des Salzes beim Auswaschen und Trocknen sehr erschwert. Denn während das Salz bei Gegenwart von überschüssigem Urethan tagelang haltbar ist, d. h. seine anfängliche Farbe behält, erleidet die Substanz beim Behandeln mit Wasser Zersetzung unter Bräunung bis Schwarzfärbung, ein Vorgang, der höchst wahrscheinlich als Hydrolyse im Sinne der Gleichung: $2 \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{Ag} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + \text{Ag}_2\text{O}$ aufgefasst werden muss. In Folge dessen wurde bei mehrfach ausgeführten Analysen der Silbergehalt stets zu hoch gefunden. So ergab ein ca. 2 Stunden über Phosphorpentoxyd getrocknetes Präparat:

0.2840 g Sbst.: 0.1630 g Ag.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{NAg}$. Ber. Ag 55.1. Gef. Ag 57.4.

Drei andere Analysen ergaben ähnliche Werthe; bisweilen wurden auch noch etwas höhere Zahlen gefunden.

Eine indirecte Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt:

Eine wässrige Urethanlösung von bekanntem Gehalt wurde mit einer bekannten Menge $\frac{1}{10}$ -n.-Silbernitrat versetzt und tropfenweise eine gemessene Anzahl Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge unter Kühlung mit Eiswasser zugegeben, so, dass das Silber im Verhältniss zum Natron stets im Ueberschuss verblieb. Hierauf wurde das Ganze im Kölbchen auf 100 ccm aufgefüllt und vom Niederschlage abfiltrirt. In 10 ccm des Filtrats wurde der Silbergehalt mit $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung, in 3 ccm der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl und Stutzer ermittelt.

a) Der Versuch ergab, dass auf 1 Molekül Natron genau 1 Molekül Silbernitrat verbraucht wurde.

In 100 ccm: 2.1966 g Urethan, 25 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃, 10 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH;

b) Bei grossem Ueberschuss von Urethan wird auf 1 Aequiv. Silber annähernd 1 Molekül Urethan verbraucht.

10 ccm des Filtrats verbrauchten: 1.49 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₄.SCN; ber. 1.50 ccm.

In 100 ccm: 3.6662 g Urethan, 25 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃, 10 ccm NaOH; 10 ccm des Filtrats verbrauchten: 1.49 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₄SCN; ber. 1.50 ccm.

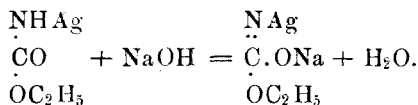
3 ccm des Filtrats verbrauchten: 12.14 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl (zur NH₃-Ermittlung); ber. 12.06 ccm.

Es ist jedoch bei dieser indirecten Analyse nicht ausser Acht zu lassen, dass die zur Salzbildung des Urethans verbrauchte Menge desselben im Vergleich zu dem überschüssigen Urethan gering ist. Mithin ist auch die Bestimmung des Verhältnisses zwischen Silber und Stickstoff ziemlich ungenau. Trotzdem dürften die erhaltenen Zahlen ein genügender Beweis dafür sein, dass wirklich ein Salz resp. ein Salzgemisch des Urethans vorliegt.

Vielleicht ist der sowohl bei der directen als auch bei der indirecten Analyse ermittelte höhere Silbergehalt nicht allein durch theilweise Zersetzung zu erklären, sondern auch durch die Annahme einer gleichzeitigen Bildung zweier Salze, nämlich: CO₂C₂H₅.NH.Ag und CO₂C₂H₅.N.Ag₂.

Schliesslich wurde noch in einem besonderen Versuch dargethan, dass sich aus dem beschriebenen Silbersalz das Urethan regeneriren lässt, indem das aus gleichen Mol.-Gew. Urethan, Silbernitrat und Natronhydroxyd unter schwacher Kühlung in alkoholischer Lösung erzeugte orangefarbene Silbersalz, ohne dass man es isolirte, mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Das wiedergewonnene Urethan wurde in der üblichen Weise identificirt.

Was schliesslich die Constitution dieses rothen Silbersalzes betrifft, so sind wir auch geneigt, es als Silber-Stickstoff-Salz zu betrachten. Hierfür scheint u. a. der Umstand zu sprechen, dass die in der Lösung von Urethan und Silbernitrat entstehende Fällung in viel überschüssigem Natronhydroxyd oder besser Natriumäthylat löslich ist. Man erhält so merkwürdigerweise stark alkalische Silberlösungen, aus denen beim Verdünnen mit Wasser das rothe Salz ausfällt. Die alkalische Lösung enthält vielleicht das Natriumsalz des Silberurethans:



Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch substituirte Urethane andeutungsweise solche rothen Silbersalze liefern: Wird eine alkoholische Lösung von Phenyl- oder Benzyl-Urethan, C₆H₅.NH.CO₂C₂H₅ resp. C₇H₇.NH.CO₂C₂H₅, mit Silbernitrat und einem Tropfen

Naatronlauge versetzt, so entsteht momentan eine tiefrothe Fällung, die aber nach wenigen Augenblicken schwarz wird, sodass an eine Isolirung nicht zu denken ist.

Wir hatten den Inhalt dieser Mittheilung schon endgültig formulirt, als wir durch das Studium der Mulder'schen Arbeit über Urethan-derivate (Recueil d. trav. chim. 6, 190) aufmerksam gemacht wurden, dass die Bildung des rothen Silbersalzes geradezu als Reaction auf Urethan empfohlen wird. Silberbestimmungen des Körpers sind allerdings nicht angegeben. Uebrigens ist weder in Beilstein's Handbuch noch in Richter's Tabellen noch endlich in der Titherley'schen Arbeit ein Hinweis auf dieses interessante Salz zu finden.

207. Richard Jos. Meyer: Verbindungen von Thalliumchlorid mit organischen Basen.

(Eingegangen am 26. März 1902.)

Im letzten Hefte dieser Berichte, S. 1110, veröffentlicht Carl Renz eine Untersuchung über Doppelverbindungen von Thalliumchlorid mit organischen Basen; er geht dabei von der Voraussetzung aus, dass bisher derartige Verbindungen noch nicht bekannt gewesen seien. Demgegenüber darf ich hervorheben, dass ich in einer Arbeit: »Beiträge zur Kenntniss des dreiwerthigen Thalliums«¹⁾, folgende Körper bereits beschrieben habe: $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; $\text{TlCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$; $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$; $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$; $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ und $\text{TlCl}_3 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$. Die von Renz erhaltenen Resultate weichen insofern von den meinigen ab, als das von ihm dargestellte Doppelsalz mit Pyridinchlorhydrat, ebenso wie das entsprechende Chinolindoppelsalz und die analogen Jodhydrate dem Typus $2\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ folgen, einem Typus also, der sonst bei den Doppelsalzen von TlCl_3 nicht vorkommt, während die von mir erhaltenen beiden Verbindungen mit Pyridinchlorhydrat den normalen Typen 1:1 und 1:3 entsprechen, so zwar, dass die Erstere in wässrig-salzsaurer, die Zweite in absolut ätherisch-salzsaurer Lösung entstand. Die Differenz in unseren Resultaten mag durch Abweichungen in der Darstellung und Reinigung verursacht sein. An eine Identität einer der von mir erhaltenen Pyridindoppelsalze mit dem von Renz dargestellten kann im Hinblick auf die von mir mitgetheilten Thalliumbestimmungen nicht gedacht werden.

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 24, 347 [1900].