

318. Carl Renz: Verbindungen von Chlorsilber mit organischen Basen.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 15. Mai 1902.)

Schon lange sind die gegen Licht und Luft ziemlich unbeständigen Doppelsalze des Chlorsilbers mit Ammoniak bezw. Chlorammonium bekannt, ebenso die Löslichkeit des Chlorsilbers in verschiedenen organischen Basen, ohne dass die dabei entstehenden, dem Chlorsilber-Ammoniak entsprechenden Doppelsalze bis jetzt dargestellt und isolirt worden wären¹⁾. Die Darstellung dieser Verbindungen ist ziemlich einfach; ihre Reinigung und Trennung von überschüssiger Base dagegen ist allerdings in Folge der grossen Zersetzlichkeit dieser Substanzen durch Flüssigkeiten mit Schwierigkeiten verbunden.

Ich habe eine Reihe derartiger Doppelsalze des Chlorsilbers mit organischen Basen dargestellt und in jeder Hinsicht wohlcharakterisirte und schön krystallisirte Verbindungen erhalten, die im Gegensatz zu dem Chlorsilber-Ammoniak sowohl gegen Licht beständig, als auch bei gewöhnlicher Temperatur recht haltbar sind.

Es wurden bis jetzt genau untersucht das:

1.2-Chlorsilber-Pyridinchlorhydrat,

1.1-Chlorsilber-Chinolinchlorhydrat.

Chlorsilber-Pyridinchlorhydrat, $\text{AgCl}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N.HCl})_2$.

Chlorsilber löst sich in Pyridin sowohl, wie in salzsaurer Pyridinchlorhydratlösung auf, indem sich Doppelverbindungen bilden.

Das Chlorsilber-Pyridinchlorhydrat wurde auf folgende Weise dargestellt und isolirt:

Eine Lösung von Pyridin in etwas überschüssiger concentrirter Salzsäure, in der gepulvertes Chlorsilber gelöst und aufgeschlämmt ist, wird längere Zeit tüchtig durchgeschüttelt und dann vom ungelöst gebliebenem Chlorsilber abfiltrirt. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade bei ca. 50° concentrirt bis zur reichlichen Krystallabscheidung. Nach dem Erkalten wird die ziemlich fest gewordene Masse abgesaugt, auf einem Thonteller tüchtig abgepresst und über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Eine mit dieser Substanz ausgeführte Analyse ergab keine stimmenden Resultate (gef. N 11.93 pCt., C 49.07 pCt., H 5.60 pCt.), so-

¹⁾ Ludwig Pinkussohn (Zeitschr. anorg. Chem. 14, 379) erwähnt zwar in einer Abhandlung »über die Metallverbindungen des Pyridins und die Elektrolyse des Pyridins« ein Silberchlorid-Pyridinchlorhydrat, ohne darüber jedoch auch nur irgend welche Angaben zu machen.

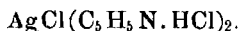
dass zu einer weiteren Reinigung bzw. Trennung von mitausgeschiedenem Pyridinchlorhydrat geschritten werden musste.

Nach zahlreichen Versuchen wurde der Amylalkohol als einzig brauchbares Trennungsmittel gefunden, denn derselbe löst das überschüssige Pyridinchlorhydrat, ohne die Doppelverbindung zu zerstören, während durch alle anderen gebräuchlichen Lösungsmittel eine Zersetzung des Doppelsalzes unter Abscheidung von Chlorsilber erfolgt.

Die Krystallmasse wird in einen grossen Ueberschuss von Amylalkohol gebracht, längere Zeit tüchtig durchgeschüttelt, abgesaugt und mit weiterem Amylalkohol durchgewaschen.

Das so erhaltene, sehr schöne, weisse Krystallpulver wird im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrocknet. Es ist lichtbeständig und bei gewöhnlicher Temperatur haltbar, dagegen äusserst leicht zersetzlich durch Flüssigkeiten: Vor Allem durch Wasser, aber auch durch Alkohol, Aether (wenn derselbe nicht vollkommen wasserfrei ist), Methylalkohol und Glycerin wird Chlorsilber abgeschieden. In Aceton ist das Chlorsilber-Pyridinchlorhydrat unzersetzt löslich und kann daraus in kleinen Krystallen abgeschieden werden. Unlöslich ohne Zersetzung ist es, wie schon erwähnt, in Amylalkohol und ferner in Benzol. Beim Erhitzen zersetzt es sich, bei längerem Liegen an feuchter Luft ist es etwas hygroskopisch.

Die Analyse gab stimmende Resultate für die Zusammensetzung



$\text{AgCl}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}.\text{HCl})_2$	Ber. N	7.50.	Gef. N I.	7.41,	II.	8.07,	III.	8.12.
	» C	32.04.	» C »	32.30,	»	32.75,	»	31.95.
	» H	3.22.	» H »	3.53,	»	3.35,	»	2.91.
	» Ag	28.82.	» Ag »	28.48,	»	28.42,	»	— .
	» Cl	28.40.	» Cl »	28.42,	»	— ,	»	— .
		100.00		100.14				

ad I. 0.1897 g Sbst.: 0.0603 g H_2O , 0.2247 g CO_2 . — 1.0830 g Sbst.: 1.2450 g AgCl. — 0.3154 g Sbst.: 20.8 ccm N (19° , 744 mm). — 1.2885 g Sbst.: 0.4875 g AgCl.

ad II. 0.1692 g Sbst.: 0.0512 g H_2O , 0.2032 g CO_2 . — 0.6428 g Sbst.: 0.2427 g AgCl. — 0.3237 g Sbst.: 22.8 ccm N (16° , 747 mm).

ad III. 0.1582 g Sbst.: 0.0417 g H_2O , 0.1554 g CO_2 . — 0.1560 g Sbst.: 10.8 ccm N (15° , 762.8 mm).

Chlorsilber-Chinolinchlorhydrat, $\text{AgCl}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}.\text{HCl})$.

Chlorsilber wird in Chinolin gelöst, bis zur vollständigen Sättigung des Letzteren und die Lösung bis zum Eintritt der sauren Reaction mit concentrirter Salzsäure versetzt. Beim Concentriren durch schwaches Erhitzen auf dem Wasserbade tritt alsbald Krystallabscheidung ein, die rasch zunimmt.

Nach dem Abkühlen wird die Krystallmasse abgesaugt und mit Aether durchgewaschen.

Das so erhaltene Chlorsilber-Chinolinchlorhydrat, $\text{AgCl} \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$, besteht aus sehr schönen, weissen Nadeln, die ziemlich lichtbeständig und bei gewöhnlicher Temperatur auch haltbar sind.

Im Gegensatz zu der analogen Pyridinverbindung wird das Chlorsilber-Chinolinchlorhydrat durch Aether nicht zersetzt, dagegen wird durch Amylalkohol in kurzer Zeit Chlorsilber abgeschieden, ebenso durch Wasser und Alkohol.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $\text{AgCl}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl})$.

0.1490 g Sbst.: 0.0385 g H_2O , 0.1975 g CO_2 . — 0.2732 g Sbst.: 10.8 ccm N (12° , 757.2 mm). — 0.8624 g Sbst.: 0.3975 g AgCl.

Ber. N 4.54, C 34.96, H 2.61, Ag 34.93.

Gef. » 5.10, » 35.14, » 2.87, » 34.70.

Weitere Doppelverbindungen mit einer Reihe von anderen organischen Basen werden z. Zt. dargestellt und demnächst veröffentlicht werden.

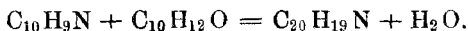
319. Felix v. Grabski: Ueber Condensationen von Chinaldin mit Cuminol und Paratolylaldehyd, ein Beitrag zur Kenntniss des Chinaldyl- α -stilbazols.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 15. Mai 1902.)

Die Fähigkeit des Chinaldins, sich mit Aldehyden zu condensiren, gab zu folgenden Versuchen Anlass.

Bei zehnstündigem Erhitzen von 10 g Chinaldin mit 10 g Cuminol auf $180-190^\circ$ entsteht eine schmutzig gelbe Masse. Das Reactionsproduct wird einige Male aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Beim Erkalten scheiden sich hellgelbe, kleine Nadeln aus. Dieser Körper ist das salzsaure Salz einer festen Base, welche Letztere daraus durch Kali abgeschieden wird. Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, wenig in kaltem Alkohol. Aus Letzterem umkrystallisirt, bildet sie farblose, filzige Krystalle vom Schmp. 102° . Die Analyse ergibt, dass diese Base durch Condensation von 1 Mol. Chinaldin mit 1 Mol. Cuminol unter Austritt von Wasser entsteht.



$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}$. Ber. C 87.91, H 6.96, N 5.13.

Gef. » 87.61, » 6.62, » 5.43.

Die Base ist das *p*-Isopropyl-chinaldyl- α -stilbazol. Ihre Salze sind in kaltem Wasser garnicht oder sehr schwer löslich. Beim