

Über die Verbindung der organischen Basen mit den Salzen der schweren Metalle

von

Doc. Dr. Br. Lachowicz u. Fr. Bandrowski.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1888.)

Die Veranlassung zur vorstehenden Untersuchung hat uns die Beobachtung gegeben, dass die Verbindungen der organischen Basen mit Metallsalzen die Trennung der Basen von einander ermöglichen. Die Verbindungen, über die wir berichten wollen, bilden sich durch das Zusammenbringen einer Base im freien Zustande mit wässerigen Lösungen der Salze der schweren Metalle. Die bisjetzigen Untersuchungen erlauben uns, einige diesbezügliche Bemerkungen vorzuschicken.

Nicht alle Basen gehen in Verbindung mit denselben Metallsalzen ein. Die sich bildenden Verbindungen sind entweder Additionsproducte einer Base zu dem Salze eines gegebenen Metalls in einem bestimmten Verhältnisse, oder sie entstehen in der Weise, dass ein Theil der Base eine gewisse Anzahl von Molekülen des Metalloxydes ausscheidet, welches letztere sich mit dem ersten Additionsproducte verbindet. Sie stellen krystallinische oder amorphe Körper von einer bestimmten Zusammensetzung vor. Sie lösen sich entweder schwer oder gar nicht im Wasser. Die einen lösen sich in Alkohol auf, die anderen sind darin unlöslich. Nur wenige lösen sich in Äther auf; die meisten sind in Benzol, Äther und Chloroform unlöslich und aus diesem Grunde eignen sich diese Lösungsmittel besonders zur Trennung der Basen. Alle werden durch Säuren aufgelöst. Unter dem Einflusse der Luft oder des Kohlendioxyds verändern sie sich nicht. Die meisten können bis 120° ohne Veränderung erwärmt werden,

bei welcher Temperatur sie im gegebenen Falle das Krystallwasser verlieren.

Nicht alle Salze der schweren Metalle verbinden sich mit einer und derselben Base. Gegenüber den Basen zeigen sie ein verschiedenes Verbindungsvermögen. Diese Fähigkeit, sich mit Basen zu verbinden, ist, glauben wir, einerseits von der Basicität einer Base, anderseits von dem Säurecharakter eines Salzes abhängig. Die verschiedene Wärmetönung; die bei der Bildung der Salze eines und desselben Metalls oder einer und derselben Säure hervorgerufen wird, lässt annehmen, dass die chemische Energie verschiedener Säuren durch ein und dasselbe Metall verschieden neutralisirt wird, und dass das entstehende Salz den Charakter einer Säure oder Base besitzen kann, je nach der Grösse der chemischen Energie der in die Verbindung eintretenden Theile. Es wäre schwer, Salze von einem Säurecharakter unter den Metallen zu suchen, die an und für sich starke Basen zu liefern im Stande sind. Aus diesem Grunde sind es ausnahmslos die Salze der schweren Metalle, welche mit Basen Verbindungen bilden.

Viele von den Verbindungen wurden näher untersucht; über diese aber beabsichtigen wir in abgesonderten Gruppen zu berichten. An dieser Stelle erlauben wir uns im Allgemeinen die Verbindungen der Basen mit Zinkchlorid und im Besonderen die Unterschiede im Verhalten der Anilin- und Naphthalinbasen gegenüber den Metallsalzen zu beschreiben.

Werden die Fettkörper in Bezug auf ihr Verhalten gegen Zinkchlorid untersucht, so lässt sich beobachten, dass alle Stickstoffverbindungen, welche einen entschieden basischen Charakter besitzen, mit Zinkchlorid Niederschläge bilden. Es gehören hier:

Die primären, secundären und tertiären Amine, wie das Methylamin, das Di- und Trimethylamin . . . , das Amylamin, Diamylamin . . . , das Allylamin . . . ,

Die quaternären Basen, wie $N(CH_3)_4OH$;

Von den anderen Basen werden gefälzt die Verbindungen, wie das Neurin, Glyoxalin, *p*-Etyloglyoxalin, Guanidin.

Alle diese Basen geben Verbindungen von der allgemeinen Formel:



Alle Stickstoffverbindungen, welche im Molekül Sauerstoff- oder Schwefelatome in irgend welcher Form enthalten, die quaternären Basen ausgenommen, bilden mit Zinkchlorid keine Niederschläge. Es verbinden sich somit nicht:

Säureamide, wie das Formamid, Acetamid, Valeramid;

Glykokol und diesem ähnlich constituirte Körper: das Asparagin, Leucin, Betaïn, Taurin;

Carbamide, Sulfcarbamide;

Säureimide u. dgl.

Von den aromatischen Basen bilden Verbindungen nur die primären Basen; von diesen aber nur solche mit einem einzigen Benzolkerne. Andere, wie z. B. die Naphtylamine, verbinden sich mit Zinkchlorid nicht. Es bilden auch keine Verbindungen solche primäre Basen, welche im Molekül negative Gruppen enthalten.

Abweichend von diesen Basen mit geschlossener Kohlenstoffkette verhalten sich das Piperidin, Pyridin, Pikolin, Cbinolin. Alle diese Basen bilden mit Zinkchlorid starke Niederschläge. In dieser Beziehung ist ihr Verhalten ähnlich dem der Basen der Fettreihe. Es existiren jedoch bedeutende Unterschiede in der Zusammensetzung der Niederschläge der Basen der Fettreihe und solchen der hier erwähnten Basen.

Bezüglich der anderen Basen von unbekannter Constitution, wie Alkaloide, muss erwähnt werden, dass sich auch hier bedeutende Unterschiede in ihrem Verhalten beobachten lassen. Während einzelne Basen, manchmal ganze Gruppen, sich mit Zinkchlorid zu festen Körpern verbinden, verhalten sich andere völlig neutral. Unter den Verbindungen lösen sich die einen in Alkohol auf, die anderen sind darin unlöslich; besitzen somit Eigenschaften, die zur Trennung der Basen geeignet sind.

Das Verhalten der Anilinbasen gegen Zinkchlorid und Kupfersulfat.

Schüttelt man Anilin mit einer möglichst neutralen wässrigen Lösung von Zinkchlorid, so entsteht sogleich ein weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher schon früher von Schi ff¹

¹ Jahrb. 1864, 413.

untersucht wurde und welchem, nach dem Trocknen bei 120° , die Formel $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{ZnCl}_2$ zukommt. Diese Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol löst sie sich in der Wärme auf und krystallisirt nach dem Erkalten in langen Nadeln, die bis 230° ohne zu schmelzen erwärmt werden können. Bei der Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurde

	berechnet für
gefunden	$2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Zn 18·21	18·15

Von den substituirten Anilinen bilden jene, welche im Benzolkerne negative Gruppen, wie Cl, NO_2 , OH enthalten, mit Zinkchlorid keine Verbindungen; während die Gruppen CH_3 im Benzolkerne die Verbindungsfähigkeit nicht abschwächen.

o-Toluidin gibt mit Zinkchlorid einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich, in Alkohol beim Erwärmen leicht aufgelöst wird. Er löst sich auch, wenn auch schwer, in Äther auf. Bei der Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurde

	berechnet für
gefunden	$2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2)\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Zn 16·7	16·9

p-Toluidin bildet einen ähnlichen krystallinischen Niederschlag, wenn es in Benzol, Äther oder Chloroform aufgelöst mit Zinkchloridlösung geschüttelt wird. Bezüglich der Löslichkeit verhält sich die Verbindung ähnlich der des *o*-Toluidins. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz erwies einen grösseren Krystallwassergehalt. Es wurde

	berechnet für
gefunden	$2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2)\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Zn 15·98	16·0

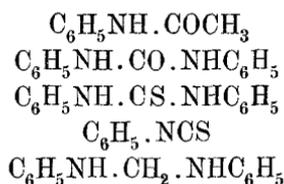
Uns. m. Xylidin gibt mit Zinkchlorid einen ähnlichen Niederschlag, der in Alkohol und heissem Wasser löslich ist. Aus Alkohol umkrystallisirt und bei 120° getrocknet, wurde die Verbindung analysirt.

Es wurde

	berechnet für
gefunden	$2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{ZnCl}_2$
Zn 17·1	17·1

Abweichend von diesen, verhalten sich die mit ihnen isomeren Basen und namentlich das Methyl- und das Dimethylanilin. Beide verbinden sich mit Zinkchlorid nicht. Dieses Verhalten erlaubt somit auf einfache Weise die zuletzt genannten Basen von den vorher angeführten zu trennen.

Ähnlich dem Methyl- und Dimethylanilin verhalten sich alle Anilinderivate, die durch Substitution der Aminwasserstoffe durch irgend welche Radicale entstanden sind. Es bilden also keine Niederschläge die Verbindungen, wie:



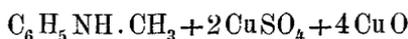
Das Kupfersulfat besitzt im Allgemeinen eine grössere Fähigkeit sich mit Basen zu verbinden. Charakteristisch ist sein Verhalten gegen das Anilin, Methyl- und Dimethylanilin.

Anilin verbindet sich mit schwefelsaurem Kupferoxyd zu einer schönen, gelblichgrünen Verbindung, die sehr wenig in Wasser, schwer in Alkohol löslich ist. Dieser Körper wurde schon von Gerhardt dargestellt, welcher für ihn die Formel:



aufstellte.

Methylanilin, mit wässriger Kupfersulfatlösung geschüttelt, gibt einen hellgrünen Niederschlag, der weder in Wasser noch in Alkohol löslich ist. Die Analyse erwies 50·48% Cu und 25·36% SO_4 , woraus die Formel



berechnet werden könnte, die 51·15% Cu und 25·71% SO_4 erfordert.

Das Dimethylanilin bildet bei denselben Bedingungen keinen Niederschlag. Gegen 30 g möglichst reinen Dimethylanilins wurden mit 100 cm³ concentrirter Kupfersulfatlösung stark geschüttelt. Es setzte sich, nachdem die Flüssigkeit klar geworden ist und etwas Benzol zugesetzt wurde, ein gelblich-grüner Niederschlag ab, dessen Menge aber nicht einmal 0.2 g betragen hat, während der Rest des Dimethylanilins und die Kupfersulfatlösung unverändert blieben. Daraus ist zu schliessen, dass die gebildete Verbindung von einer Verunreinigung mit Anilin oder Methylanilin herrühren konnte. Es bleibt auch nicht ausgeschlossen, dass das Dimethylanilin unter geeigneten Bedingungen eine Verbindung eingehen könnte, was auch wirklich der Fall ist, wenn es ohne Lösungsmittel, mit einem Überschuss von Kupfersulfatlösung geschüttelt, längere Zeit im offenen Gefässe stehen bleibt.

Das Verhalten der erwänten Basen gegen Zinkchlorid und Kupfersulfat erlaubt somit auf einfache Weise dieselben von einander zu trennen, beziehungsweise sie im reinen Zustande zu bekommen.

Das Verhalten der α - und β -Naphthylamine gegen Quecksilberchlorid und Kupfersulfat.

Das α -Naphthylamin in Benzol- oder Ätherlösung gibt, mit Zinkchloridlösung geschüttelt, keinen Niederschlag; es bleiben auch beide Lösungen unverändert. Es geht auch in keine Verbindung weder mit Kupfersulfat noch mit Quecksilberchlorid ein. Unter den Metallsalzen, die bis jetzt angewendet wurden, gibt nur das salpetersaure Quecksilberoxydul einen weissen Niederschlag, mittelst welchem das α -Naphthylamin aus der Lösung ausgezogen werden kann.

Das β -Naphthylamin verhält sich gegenüber dem Zinkchlorid und salpetersaurem Quecksilberoxydul ähnlich dem α -Naphthylamin. Mit Quecksilberchlorid und Kupfersulfat wird es aber, im Gegensatz zur α -Verbindung, sofort gefällt.

Das Quecksilberchlorid fällt das β -Naphthylamin als eine Doppelverbindung in Form eines weissen, krystallischen Niederschlages, der in Wasser unlöslich, in Alkohol sich nur schwer auflöst. Mit Kupfersulfat verbindet es sich zu einem ziegelrothen,

amorphen Körper, der sich beim Schütteln der Lösungen sogleich ausscheidet. Die letzte Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, löst sich auch schwer in Alkohol und Säuren auf. Bei der Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurde

	gefunden	berechnet für $2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2)\text{CuSO}_4$
Cu	14·20	14·1
SO ₄	22·03	21·76

An dieser Stelle erlauben wir uns noch der Unterschiede zu erwähnen, welche zwischen der für gewisse Basen charakteristischen Zusammensetzung der beschriebenen Verbindungen existiren. Alle oben aufgezählten Basen der Fettreihe bilden mit Zinkchlorid Verbindungen von der allgemeinen Formel



während ein Theil der Base als HCl-Salz in die Lösung übergeht. Von den aromatischen Basen bilden nur die primären Amine Verbindungen, deren Zusammensetzung im Allgemeinen der Formel



entspricht.¹ Den letzteren ähnliche Verbindungen bilden die tertiären Basen, wie das Pyridin, Pikolin und Chinolin.

Die Verbindung aus Pyridin ist in Wasser fast unlöslich. In Alkohol löst sie sich beim Erwärmen leicht auf und krystallisirt daraus in dicken Säulen, die bei 200° zusammensintern. Bei der Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurde

	gefunden	berechnet für $2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Zn	19·67	19·6

¹ Aromatische Amine, welche die NH₂-Gruppe in der Seitenkette enthalten, bilden Verbindungen analog den der Fettreihe.

Das α -Pikolin bildet eine ähnliche krystallinische Verbindung, die aus Alkohol umkrystallisirt und bei 120° getrocknet analysirt wurde und dabei

	berechnet für
$\underbrace{\text{gefunden}}$ Zn. 20·01	$\underbrace{2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})\text{ZnCl}_2}$ 20·18

Die Verbindung des Chinolins hat Schiff¹ analysirt und folgende Formel berechnet



Abweichend von den drei letzten Basen verhält sich das Piperidin. Seinem chemischen Verhalten, welches vielfach an das der Basen der Fettreihe erinnert, entsprechend, bildet das Piperidin auch eine analoge Verbindung. Der Niederschlag mit Zinkchlorid ist amorph, löst sich weder in Wasser noch in Alkohol auf und die Analyse erwies den Gehalt von 55·7% Zn und 14·6% Cl, woraus annähernd die Formel



die 56·0% Zn und 15·3% Cl verlangt, berechnet werden könnte.

¹ Ann. Ch. Ph. 131, 112.