

Über die Spaltung von Azimethinen durch Quecksilberchlorid

Von
Georg Sachs

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität in Wien
(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1925)

Die nachfolgenden Untersuchungen sollten dartun, ob die doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff Quecksilbersalzen, speziell Quecksilberchlorid, gegenüber in irgendeiner Weise in Wirksamkeit trete. Substanzen mit Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen reagieren nämlich mit Quecksilbersalzen zu einer eigenartigen Reihe von Verbindungen, die durch Addition von basischen Quecksilbersalzen, HgXOH oder $\text{Hg}_2\text{X}_2\text{O}$, an den olefinischen Körper entstanden gedacht werden können. In Verbindungen vom Typus $=\text{C}=\text{N}-$, wie sie in den Azimethinen vorliegen, ist jedoch noch mit dem aminartigen Stickstoffatom zu rechnen. Denn ein solches befähigt seinerseits zur Bildung leicht spaltbarer Additionsverbindungen mit den neutralen Salzen des Quecksilbers.¹ In den sonst beobachteten Reaktionen zeigen die Azimethine in der Tat den Charakter substituierter Amine. Dort, wo Addition erfolgt, findet sie zunächst am Stickstoff statt,² und bei der Bromaddition scheint es noch nicht endgültig festzustehen, ob sie sich unter Lösung der Doppelbindung oder unter Valenzerhöhung des Stickstoffes vollzieht.³

Das Benzaläthylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NC}_2\text{H}_5$, und das Benzalbenzylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, deren Verhalten gegen Quecksilberchlorid zunächst geprüft wurde, stimmen darin mit den anderen Tatsachen überein. In trockenem Äther entstehen Doppelverbindungen, die dem Typus 2 Azimethin + 3 HgCl_2 angehören. Ist aber die geringste Spur Feuchtigkeit zugegen, so erfolgt statt dessen hydrolytische Aufspaltung des Aldimins zu Aldehyd und primärem Amin, wobei dieses in Form seiner unlöslichen Sublimatverbindung zur Ausscheidung kommt.

Dieser Befund dürfte darum von einigem Interesse sein, da der katalytische Einfluß von Schwermetallsalzen bei der Bildung der

¹ Die Addition von sauren Quecksilbersalzen gehört nicht in den Rahmen dieser Betrachtungen.

² E. Knövenagel und H. Bär, B. 55, 1912 (1922). A. Hantzsch und O. Schwab, B. 34, 822 (1901). A. Hantzsch, B. 48, 1340 (1915).

³ H. Franzen und A. Henglein, J. pr. (2) 91, 245 (1913). A. Hantzsch, B. 48, 1340 (1915). H. Franzen, H. Wegrzyn und M. Kritschewsky, J. pr. 95, 374 (1917). Th. C. James und Cl. W. Judd, Soc. 105, 1427 (1914). Während des Druckes erschien noch das Zentralblattreferat einer Arbeit von A. Berg, Bl. [4] 37, 637.

Azimethine wiederholt beobachtet worden ist. G. Reddelien¹ hat die Wirkung des Zinkchlorids genau verfolgt und präparativ verwertet, aber auch die inverse Reaktion, die Aufspaltung der Azimethine durch eben dasselbe Salz, festgestellt. Er fand das Quecksilberchloridanilin, $(C_6H_5NH_2)_2HgCl_2$, bei der Bildung des Benzophenonanils für unwirksam, während nach einer Angabe von E. Knövenagel² dem Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid doch ein gewisser Einfluß auf diese Reaktion zuzukommen scheint. Daß bei Quecksilberchlorid gerade die Spaltung so leicht und — im Gegensatz zum Zinkchlorid — schon bei Zimmertemperatur stattfindet, ist sicherlich mit in dem Umstand begründet, daß das entstandene Amin in Form seiner unlöslichen Quecksilberchloridverbindung dem Reaktionsgemisch entzogen wird. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß die oben erwähnten Additionsverbindungen der Aldimine mit Sublimat dabei die Rolle von Zwischenprodukten spielen. Jedenfalls erleiden diese Körper bereits durch Feuchtigkeit eine Zersetzung, die zu den gleichen Spaltungsprodukten führt.

Im Gegensatz zu diesen Abkömmlingen aliphatischer Amine konnte beim Benzalanilin eine Additionsverbindung nicht gefaßt werden. Auch seine Aufspaltung zu Benzaldehyd und Anilin, wobei das Anilin wieder als Doppelsalz $C_6H_5NH_2 \cdot HgCl_2$ abgeschieden wurde, zeigt einen trägeren Verlauf. Die Verbindung $C_6H_5NH_2 \cdot HgCl_2$ ist zuerst von G. André³ beschrieben worden. Einige Jahre nach ihrer Entdeckung hat sich L. Pesci⁴ über die ihr nahestehende und häufiger erwähnte Verbindung $(C_6H_5NH_2)_2HgCl_2$ dahin ausgesprochen, daß sie wahrscheinlich mit dem aus Chlorquecksilberanilin, $C_6H_4(HgCl)(NH_2)$, und Anilinchlorhydrat in heißem Alkohol erzeugten Körper identisch sei und daher das Quecksilber im Benzolkern enthalte. Es schien daher nötig, den Beweis zu führen, daß es sich in unserem Falle beim Anilin geradeso wie bei den übrigen aliphatischen — Aminen um eine bloße Nebervalenzverbindung handle. Tatsächlich scheint auch bei dem von Pesci angeführten Körper nur die eine eben erwähnte Bildungsweise für eine Konstitution zu sprechen, die von der aller übrigen analog zusammengesetzten Metallsalzverbindungen abweichen würde. Sowohl das Monoanilin- als das Dianilinquecksilberchlorid wurden in wässriger Suspension mit Schwefelammonium sofort unter Schwarzfärbung zerstört. Mit Wasserdampf ließ sich das Anilin fast vollständig übertreiben, wobei das Quecksilber durch Zusatz von überschüssigem Bromkalium zurückgehalten wurde.⁵

¹ B. 42. 4759 (1909). B. 43, 2476 (1910). A. 388, 165 (1912).

² J. pr. (2) 89, 8 (1914), nach einer Diss. v. J. Moses.

³ C. r. 112, 995 (1891).

⁴ Z anorg. Ch. 15, 215 (1897) G. 28, II, 445 (1898). Beilstein, 3. Aufl., II. Ergbd., p. 139.

⁵ In keiner Phase dieses Vorganges trat saure Reaktion der Lösung ein, die zum Abspalten eventuell organisch gebunden Quecksilbers hätte führen können. Dem Bromion kommt in dieser Hinsicht nur eine untergeordnete Wirksamkeit zu.

Quecksilberacetat verhält sich anders als Quecksilberchlorid. Seine leichte Löslichkeit in Benzaläthylamin deutet wohl auf das Entstehen irgendeiner Additionsverbindung, doch konnte eine solche nicht isoliert werden. Wurde es mit Benzalanilin in Alkohol zusammengebracht, so trat es durch den Einfluß des aromatischen Stickstoffatoms¹ in den Benzolkern unter Bildung einer echten metallorganischen Verbindung ein. Die Versuche am Benzaläthylamin und die Merkurierung des Benzalanilins wurden von Herrn Wolfgang Dreßler, die Versuche am Benzalbenzylamin von Herrn Rudolf Smirzitz ausgeführt.

Versuche.

Benzaläthylamin-Quecksilberchlorid, $2 C_6H_5CH=NC_2H_5 \cdot 3 HgCl_2$.

Zu einer Lösung von 7 g Quecksilberchlorid in 400 cm^3 absolutem Äther wurden unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß 8 g, also ein Überschuß, von Benzaläthylamin hinzugefügt. Die an der Einflußstelle entstehende Trübung löste sich beim Umschwenken sofort wieder auf. Nach einiger Zeit schied sich das Additionsprodukt in quaderförmigen Kryställchen aus. Daneben ließ sich die Bildung von Äthylaminquecksilberchlorid durch geringe Feuchtigkeitsspuren nicht ganz verhindern. Doch war eine Trennung durch mechanisches Aussondern der Kryställchen leicht auszuführen. Ausbeute an Benzaläthylaminquecksilberchlorid 2·4 g. Es zersetzt sich bei 150° und färbt sich mit Lauge schon in der Kälte gelb, während der dabei auftretende Geruch die Bildung freien Benzaläthylamins anzeigt.

0·2108 g Substanz:	0·0399 g H ₂ O,	0·1557 g CO ₂ .
0·1992 »	»	0·1611 » Cl, 0·1106 » Hg.
10·120 mg	»	0·223 cm^3 N (10°, 748 mm).
13·218 »	»	0·270 » N (10°, 748 »).

Ber. für $C_{18}H_{22}N_2Cl_6Hg_3$: C 19·99₀, H 2·05₀, N 2·59₀, Cl 19·69₀, Hg 55·68₀.

gef. C 20·14₀, H 2·12₀, N 2·56, 2·38₀, Cl 20·01₀, Hg 55·52₀.

Spaltung des Benzaläthylamins durch Quecksilberchlorid.

1. Mischt man die alkoholischen Lösungen äquimolekularer Mengen von Quecksilberchlorid und Benzaläthylamin, so scheidet sich allmählich das Äthylaminquecksilberchlorid, $C_2H_5NH_2 \cdot HgCl_2$,² in einer Ausbeute von 65₀ der Theorie krystallinisch ab. Die Lösung riecht deutlich nach Benzaldehyd. Im Gegensatz zum Benzaläthylaminquecksilberchlorid wird die Äthylaminverbindung durch Lauge erst in der Hitze gelb und entwickelt dabei den Äthylamingeruch.

¹ L. Pesci, Z. anorg. Ch. 15, 209 (1897).

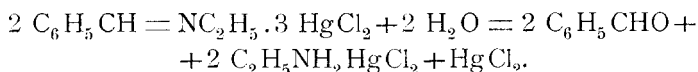
² H. Köhler, B. 12, 2321 (1879).

0·2374 g Substanz: 0·0540 g H₂O, 0·0712 g CO₂.
 0·2102 » » 0·0364 » H₂O, 0·0599 » CO₂.
 0·1988 » » 0·1250 » Hg.

Ber. für C₂H₇NCl₂Hg: C 7·58₀, H 2·23₀, Hg 63·36₀.
 gef. C 8·18, 7·77₀, H 2·55, 1·94₀, Hg 62·88₀.

2. Versetzt man eine Auflösung von Sublimat in feuchtem Äther mit Benzaläthylamin oder fügt man zur Mutterlauge, die von der Darstellung des Benzaläthylamin-Additionsproduktes zurückgeblieben war, einige Tropfen Wasser, so bildet sich ein Niederschlag von Äthylaminquecksilberchlorid.

3. Eine Probe von Benzaläthylaminquecksilberchlorid wurde mit wässrigem Äther unter häufigem Umschütteln einige Stunden stehengelassen und dann filtriert. Der Filtrerrückstand verhielt sich bei der Prüfung mit Lauge wie ein Gemisch von Benzaläthylaminquecksilberchlorid und Äthylaminquecksilberchlorid. Das Filtrat enthielt Quecksilber gelöst. Nach dem Versetzen mit Chlornatrium zur Bindung des Sublimats ließ sich aus dieser Lösung mit Wasserdampf Benzaldehyd übertreiben, der im Destillat als Phenylhydrazon nachgewiesen wurde. Das Benzaläthylaminquecksilberchlorid hatte sich nach folgender Reaktionsgleichung zersetzt:



Daß diese Zersetzung nicht vollständig vor sich geht, hat vielleicht seinen Grund in der Unlöslichkeit des Äthylaminquecksilberchlorids, die den weiteren Zutritt von Wasser zu noch unveränderter Substanz verhindert.

Benzalbenzylaminquecksilberchlorid,



Aus 1·6 g Sublimat und 1·5 g Benzalbenzylamin in trockenem Äther wurde unter Einhaltung derselben Arbeitsbedingungen wie beim Benzaläthylamin ein Niederschlag von 0·9 g erhalten, der abgesaugt und analysiert wurde. Durch Einengen des Filtrats konnte noch eine weitere Menge von gleicher Zusammensetzung isoliert werden.

0·1265 g Substanz: 0·0892 g AgCl.
 0·2054 » » 0·1008 » Hg.
 0·1625 » » 0·1209 » AgCl, 0·829 g Hg.
 0·3191 » » (aus dem eingeengten Filtrat) 0·2234 g AgCl, 0·1584 g Hg

Ber. für C₂₈H₂₆N₂Cl₆Hg₃: Hg 49·95₀, Cl 17·66₀.
 gef. Hg 49·07, 51·02, 49·64₀, Cl 17·44, 18·41, 17·32₀.

Spaltung des Benzalbenzylamins durch Quecksilberchlorid.

Wurde bei dem eben beschriebenen Versuche feuchter Äther verwendet (oder wurde in diesem Versuche nach Abfiltrieren vom Benzalbenzylamin-Additionsprodukt die ätherische Mutterlauge mit etwas Wasser versetzt), so fiel das Benzylaminquecksilberchlorid, $C_6H_5CH_2NH_2HgCl_2$,¹ in einer Ausbeute von 65⁰/₀ der Theorie aus. Das Filtrat enthielt Benzaldehyd.

0·3009 *g* Substanz: 0·2302 *g* AgCl, 0·1617 *g* Hg.

0·3254 » » 0·2398 » AgCl, 0·1713 » Hg.

Ber. für $C_7H_9NCl_2Hg$: Cl 18·73⁰/₀, Hg 52·99⁰/₀;

gef. Cl 18·93, 18·23⁰/₀, Hg 53·74, 52·64⁰/₀.

Spaltung des Benzalanilins durch Quecksilberchlorid.

In Alkohol und absolutem Äther erfolgt zwischen Benzalanilin und Quecksilberchlorid keine nennenswerte Reaktion. Auch beim Unterschichten mit wenig Wasser blieb die Ätherlösung zunächst unverändert, und erst nach längerem Stehen schossen plötzlich lange Spieße des Anilinquecksilberchlorids, $C_6H_5NH_2HgCl_2$, an. Bei Verwendung von 2 Molekeln Benzalanilin wurde etwas über 40⁰/₀ des Quecksilberchlorids in dieser Form ausgeschieden.

0·1660 *g* Substanz: 0·1305 *g* AgCl, 0·0915 *g* Hg.

6·830 *mg* » 0·250 *cm*³ N (20°, 739 *mm*).

7·946 » » 0·279 » N (19°, 743 »).

Ber. für $C_7H_9NCl_2Hg$: N 3·84⁰/₀, Cl 19·45⁰/₀, Hg 55·02⁰/₀;

gef. N 4·06, 3·93⁰/₀, Cl 19·45⁰/₀, Hg 55·12⁰/₀.

Die Additionsprodukte von Anilin und Quecksilberchlorid.

Anilin und Quecksilberchlorid geben in alkoholischer Lösung je nach den angewandten Mengenverhältnissen Niederschläge von $C_6H_5NH_2HgCl_2$ ¹ oder $(C_6H_5NH_2)_2HgCl_2$.² Die erste dieser Verbindungen, die von André als rein weiß beschrieben worden ist, wurde immer mit leicht gelblichem Stich erhalten, der mit Ausbildung größerer Krystalle deutlicher hervortrat. Die Färbung dieses Körpers dürfte nicht auf eine Verunreinigung des Anilins zurückzuführen sein, denn auf Zusatz von mehr Anilin fällt aus der alkoholischen Lösung dieser Verbindung das Dianilinquecksilberchlorid in weißen Krystallen aus. Beide Körper wurden zum Nachweis ihrer leichten Spaltbarkeit in Wasser suspendiert, mit der zehnfachen Gewichtsmenge Bromkalium versetzt und im Dampfstrom destilliert. Das

¹ G. André, C. r. 112, 995 (1891).

² U. Schiff, C. r. 56, 491 (1863). C. Förster, A. 175, 30 (1875), Zuerst von Gerhardt untersucht.

übergegangene Anilin wurde hierauf nach der Vorschrift von Selaposchnikoff und Suchnowsky¹ in stark bromwasserstoffsaurer Lösung mit Kaliumbromat titriert.

0·3759 g des Monoanilinkörpers verbrauchten 19·63 cm³ 0·3nKBrO₃ Lsg.

Ber. für HgCl₂·C₆H₅NH₂: C₆H₅NH₂ 25·53⁰/₀;

gef. C₆H₅NH₂ 24·29⁰/₀.

0·2874 g des Dianilinkörpers verbrauchten 22·62 cm³ 0·3nKBrO₃ Lsg.

Ber. für HgCl₂·2 C₆H₅NH₂: C₆H₅NH₂ 40·67⁰/₀;

gef. C₆H₅NH₂ 36·62⁰/₀.

Benzalanilin und Quecksilberacetat.

Die heiß gesättigten Lösungen von 20 g Quecksilberacetat und der äquivalenten Menge Benzalanilin in heißem Alkohol wurden zusammengewaschen. Bei mehrstündigem Stehen schied sich ein amorpher Niederschlag aus, von dem abfiltriert wurde. Das Filtrat gab beim Einengen 2·3 g eines quecksilberhaltigen Körpers, der weder mit Lauge noch mit Schwefelammon eine Quecksilberreaktion gab, das Quecksilber also in aromatischer Bindung enthielt. Mit Ligroin ließ sich aus diesem Gemisch größtenteils höher merkurierter Verbindungen ein Körper vom Schmelzpunkt 155 bis 157° extrahieren, der die Formel des einfachen Benzalanilinquecksilberacetats hatte.

0·2156 g Substanz: 0·3120 g CO₂ 0·0600 g H₂O.

0·2799 » » 0·4050 » CO₂ 0·0711 » H₂O.

0·2314 » » 0·1066 » Hg.

0·3594 » » 9·80 cm³ N (18·5°, 747 mm).

0·1838 » » 4·95 » N (24°, 750 »).

Ber. für C₁₅H₁₃O₂NHg: C 40·93⁰/₀, H 2·98⁰/₀, N 3·19⁰/₀, Hg 45·60⁰/₀;

gef. C 39·47, 39·46⁰/₀, H 3·11, 2·84⁰/₀, N 3·14, 3·05⁰/₀, Hg 46·07⁰/₀.

¹ Beckurts, Methoden der Maßanalyse, Braunschweig 1913, p. 474.