

Spannung von 6 Volt 5—6 Stdn. elektrolytisch reduziert. Hierbei wurde die bereits früher⁵⁾ bei der elektrolytischen Reduktion der Thiamide beschriebene Apparatur angewandt. Bei einem Versuche wurde jedoch die Blei-Kathode durch eine gleich große Kathode aus amalgamiertem Zink ersetzt.

Bei der Aufarbeitung der Reduktionsversuche, die gemäß der bei der Darstellung von Aminen aus Thiamiden gegebenen Vorschrift⁵⁾ erfolgte, wurden die durch nachstehende Übersicht wiedergegebenen Ausbeuten an *N*-Dimethyl-β-phenyl-äthylamin (Sdp. 205°) erzielt:

Kathodenmaterial	Zugesetztes Metalloxyd	Ausbeute an Amin in %
Pb	—	41
Zn, amalgamiert	—	20
Pb	Sb ₂ O ₅	80
Pb	As ₂ O ₃	86

342. Erich Krause und Bruno Wendt: Eine neue Phenylverbindung des Silbers.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 17. August 1923.)

Vor einiger Zeit berichteten E. Krause und M. Schmitz¹⁾ über Phenylsilber-Silbernitrat, (C₆H₅.Ag)₂.AgNO₃, das beim Vereinigen alkohol. Lösungen von gemischten aromatischen Blei- und Zinnverbindungen mit alkohol. Silbernitrat-Lösung als leuchtend gelber Niederschlag ausfiel. Einen wahrscheinlich mit dem Phenylsilber-Silbernitrat identischen Körper erhielten inzwischen auch F. Challenger und C. F. Alpress²⁾ aus Triphenylwismut mit alkohol. Silbernitrat. Die sonst zur Darstellung metall-organischer Verbindungen üblichen Methoden schienen hiergegen beim Silber zu versagen, denn weder aus Silbermetall und Quecksilberalkylen³⁾ noch aus Chlorsilber und Zinkäthyl⁴⁾ konnten Silberalkyle gewonnen werden. Der Grund hierfür liegt zum Teil an der Empfindlichkeit der organischen Silberverbindungen gegen höhere Temperaturen, wodurch Methoden, bei denen Erhitzen für den Eintritt der Reaktion erforderlich ist, unbrauchbar werden. Andererseits sind die älteren Versuche nur in der aliphatischen Reihe angestellt worden, wo nach unseren bisherigen Beobachtungen⁵⁾ die Beständigkeit besonders gering zu sein scheint. So wirkt ähnlich wie Zinkäthyl auch Äthylmagnesiumbromid auf Halogensilber nur reduzierend. Hiergegen ist es uns gelungen, bei der Reaktion von Phenyl-magnesiumbromid mit Chlorsilber die Bildung organischer Silberverbindungen mit Sicherheit nachzuweisen. Es ist dabei nicht einmal nötig, besondere Vorsichtsmaßregeln zu beachten, so daß sich die Vorgänge im Reagensglasversuch demonstrieren lassen.

Fügt man zu unter absol. Äther befindlichem, frisch gefülltem und im Achatmörser fein zerriebenem Chlorsilber tropfenweise eine durch Stehen

5) A. 431, 219 [1923].

1) B. 52, 2150 [1919]. 2) Trans. Chem. Soc. 119, 916 [1921].

3) Frankland und Duppia, Soc. 17, 31; A. 130, 121.

4) Buckton, A. 109, 225; Wanklyn und Carius, A. 120, 70.

5) B. 52, 2164 [1919].

geklärte, vom schwarzen Bodensatz abgegossene, farblose Lösung von Phenyl-magnesiumbromid, so färbt sich die Flüssigkeit sofort tief violett. Läßt man nach Zusatz weniger Tropfen Magnesiumverbindung kurze Zeit ruhig stehen, so färbt sich die Lösung einerseits von der Oberfläche her, wo der Luft-Sauerstoff zutreten kann, andererseits vom unveränderten Chlorsilber aus grün. Nach kurzem Umschütteln wird die ganze Lösung grün. Tropft man jetzt wieder etwas Magnesiumverbindung zu, so kehrt die violette Farbe zurück, die nach kurzem Stehen und Umschwenken wieder der grünen Platz macht. Das Spiel läßt sich fortgesetzt wiederholen, bis Magnesiumverbindung in geringem Überschuß in der Flüssigkeit zugegen ist. Die Flüssigkeit bleibt jetzt violett.

Das Chlorsilber geht bei der Reaktion nur zum geringen Teile in Lösung. Die Hauptmenge verwandelt sich in ein dunkel-zimtbraunes bis schwarzbraunes, körniges Pulver. Diese dunkle Substanz, die man zunächst nur für fein verteiltes metallisches Silber hätte halten können, zeigt ein sehr merkwürdiges Verhalten. Bringt man davon, nach sorgfältigem Auswaschen durch häufiges Dekantieren mit absol. Äther, eine Probe auf ein Uhrglas, so erfolgt nach kurzer Zeit, wenn der anhaftende Äther verdunstet ist, plötzliches Aufzischen unter Ausstoßung einer dichten weißen Rauchwolke, die im wesentlichen aus feinen Diphenyl-Krystallchen besteht. Die freiwillige Verpuffung beobachteten wir bei zahlreichen, von verschiedenen Ansätzen stammenden Präparaten; sie trat auch in einer Stickstoff-Atmosphäre ein. Blieb sie einmal aus, so genügte gelindes Anwärmnen auf dem Wasserbad, um sie hervorzurufen. Obgleich bei der Zersetzung kein Knall, sondern nur ein fauchender Ton hörbar ist, genügten die von etwa 1 g entwickelten Energiemengen, um einen schweren Exsiccator-Deckel abzuschleudern. Auch unter Äther ist der dunkle Körper wenig beständig und zersetzt sich in einigen Stunden größtenteils, so daß dann keine freiwillige Verpuffung mehr eintritt. Reiben unter dem Äther scheint die Zersetzung wesentlich zu befördern.

Der Körper ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, nur warmes Benzol oder Toluol scheint spurenweise zu lösen, da sich beim Kochen ein Silberspiegel bildet. Pyridin und andere Stickstoffbasen lösen leicht mit tief dunkelbrauner Farbe, doch ist es fraglich, ob sich die Substanz aus den hierbei sicherlich entstehenden Anlagerungsverbindungen wieder gewinnen läßt.

Die mitgeteilten Beobachtungen erweisen, daß in dem dunklen Körper eine stark endotherme Silber-Phenyl-Verbindung vorliegen muß. Allerdings war es uns bis jetzt nicht möglich, die Verbindung in reinem Zustande zu erhalten, doch haben wir einstweilen versucht, in dem Rohprodukt durch indirekte Analyse unter gleichzeitiger quantitativer Bestimmung der Verunreinigungen das Verhältnis Silber : Phenyl zu ermitteln.

Als Hauptverunreinigung enthielt die Substanz Halogensilber, das sich infolge Umhüllung mit der Silberverbindung der Umsetzung teilweise entzogen hatte. Es war offenbar nur mechanisch beigemengt, da es nach dem Zerreiben unter dem Mikroskop erkannt werden konnte. Außerdem war auch bei möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit ein kleiner Gehalt an basischem Magnesiumbromid bis jetzt nicht zu vermeiden.

Das Einwiegen der Substanz gelang nur bei sehr raschem Arbeiten, da die Verpuffung sonst schon auf der Wage erfolgte. Die abgewogene Menge wurde sofort mit Toluol übergossen und die Mischung gekocht. Hierbei wurde alle organische Substanz als Diphenyl abgespalten, dessen Menge aus dem Gewichtsverlust bestimmt wurde.

0.8447, 1.1637 g Sbst. verloren 0.2380, 0.4031 g (C_6H_5)₂
Gef. Diphenyl 28.18, 27.54 %.

Der Rückstand wurde mit Salpetersäure behandelt, wobei das ursprünglich an Kohlenstoff gebundene, jetzt metallisch vorhandene Silber in Lösung ging, und Chlorsilber nebst etwas Bromsilber zurückblieb, deren Verhältnis ebenfalls quantitativ bestimmt wurde. Bei Berücksichtigung des Magnesium-Gehalts ergab sich in guter Annäherung das Verhältnis von Silber : Phenyl = 1 : 1⁶), so daß man mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen kann, daß die fragliche Silberverbindung die Formel $C_6H_5\cdot Ag$ besitzt.

Wie schon oben erwähnt, geht bei der Bildung der eben beschriebenen festen Silberverbindung ein Teil des Chlorsilbers unter eigenartigen Farbenerscheinungen in Lösung. Schüttelt man die abgegossene Flüssigkeit anhaltend mit Luft, so entsteht ein leuchtend gelber, grünlich fluoreszierender, stark silber-haltiger Niederschlag, der in seinen Eigenschaften dem früher beschriebenen Phenylsilber-Silbernitrat weitgehend ähnelt und sich wie dieses nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Äther in Pyridin mit intensiv gelber Farbe löst. Die Verbindung wird wegen ihrer Lichtempfindlichkeit am besten im Dunkelzimmer dargestellt.

Ähnliche Erscheinungen wie Phenyl-magnesiumbromid geben die höheren Aryl-magnesiumbromide bei der Einwirkung auf Chlorsilber. Die entstehenden Verbindungen scheinen hier noch beständiger zu sein. *p*-Xylyl-magnesiumbromid lieferte eine dunkelrote bis kirschrote, in der Aufsicht metallglänzende Flüssigkeit, die sich beim Stehen in eine obere schwach gelbliche und eine untere rote Schicht trennte und sich beim Schütteln mit Luft blaugrün färbte. Das gleichzeitig entstehende feste Produkt war rostbraun, verpuffte nicht von selbst und erlitt beim Erhitzen 26% Gewichtsverlust. Ähnliche Erscheinungen ergaben sich mit Naphthyl-1-magnesiumbromid, das im übrigen recht träge mit dem Chlorsilber reagierte. Die Magnesiumverbindung des *p*-Brom-diphenyläthers lieferte eine braunviolette Farbe, die beim Schütteln mit Luft in ein prächtiges Grün umschlug. Die grüne Lösung wurde im Vakuum eingedampft. Der Rückstand ergab nach dem Behandeln mit Benzol und Filtrieren wieder eine grüne Lösung, die sich beim Stehen unter Bildung eines weißen, silber-haltigen Niederschlags zersetzte.

Wir halten es für sehr unwahrscheinlich, daß die geschilderten Farbenerscheinungen nur auf der Bildung von kolloidem Silber beruhen, zumal da die bekannten Silberkolloide durch Äther sofort ausgeflockt werden. Vielmehr scheint uns bei der Reaktion von Phenyl-magnesiumbromid mit Halogensilber, ähnlich wie bei dem Umsatz mit Bleichlorid⁷⁾ oder Chromichlorid⁸⁾, eine ganze Reihe von Silber-Phenyl-Verbindungen zu entstehen, in denen das Silber eine wechselnde Wertigkeit zeigt. Wegen der Ähnlichkeit der bisher bekannten farbigen Silber-phenyle mit den ungesättigten Blei-arylen könnte man sogar die Existenz farbloser Silber-aryle mit höherwertigem Silber vermuten.

Die Schwierigkeiten, die sehr labilen Verbindungen in analysierbarer Form zu erhalten, sind natürlich recht erheblich, so daß die genaue Untersuchung noch längere Zeit in Anspruch nehmen wird. Wir teilen deshalb unsere bisherigen Beobachtungen vorläufig mit und bitten unsere Hrn. Fachgenossen, uns das Gebiet weiterhin zu überlassen.

⁶⁾ Die Analysenzahlen, die hier nicht aufgeführt werden, finden sich in der Dr.-Ing.-Dissertat. von B. Wendt, Charlottenburg 1923.

⁷⁾ E. Krause und G. G. Reibaus, B. 55, 888 [1922], daselbst die übrige Literatur.

⁸⁾ F. Hein, B. 54, 1905, 2708, 2727 [1921].