

in vacuo erfolgten Abdestilliren des Alkohols hinterbleibende zähflüssige Rückstand erstarrte bald auf Zusatz von Aether zu einem Krystallbrei. Ausbeute 14.5 g = 80 pCt. der Theorie. Das Salz krystallisirt aus Alkohol in feinen Prismen, die bei 187–188° schmelzen. Es ist leicht löslich in heissem Wasser.

I. 0.1787 g Sbst.: 0.4185 g CO₂ und 0.1201 g H₂O.

II. 0.1957 g Sbst.: 0.1005 g AgCl und 0.1686 g BaSO₄.

C₁₅H₂₁NS, HCl. Ber. C 63.49, H 7.76, Cl 12.52. S 11.29.

Gef. » 63.87, » 7.47, » 12.70, » 11.83.

Die freie Base ist wasserfrei ölig; doch verbindet sie sich, trotzdem sie so gut, wie unlöslich in Wasser ist, mit einem Molekül Wasser zu einem prächtig krystallisirenden Hydrate, das aus Aether beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels centimeterlange Prismen bildet, die sich schon bei 50° in Wasser und wasserfreie Base spalten. Ebenso verliert das Hydrat im Vacuum fast momentan sein Wasser und verflüssigt sich.

0.2441 g Sbst.: 11 ccm N (12.5°, 745 mm).

C₁₅H₂₁NS + H₂O. Ber. N 5.28. Gef. N 5.23.

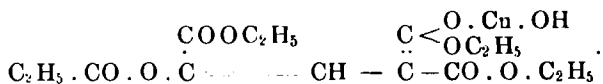
Basel, Org. Laboratorium d. Universität.

528. Wilhelm Wislicenus: Ueber basische Kupferverbindungen des Acetessigesters und Benzoylessigesters.

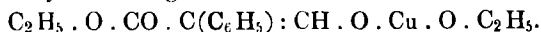
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 12. December.)

Häufig kann man die Beobachtung machen, dass beim Lösen der Kupferverbindungen von β -Ketonsäureestern und ähnlichen Körpern in heissem Alkohol schwer lösliche und meist dunkler und mehr blau gefärbte Rückstände übrig bleiben. In einigen Fällen konnte ich bereits früher nachweisen, dass hier basische Verbindungen vorliegen. So giebt es neben dem neutralen gelb-grünen Kupferdicarboxylglutaconsäureester eine blaugrüne, basische Verbindung¹⁾:



Aus dem Kupferformylphenylessigester entsteht beim Kochen mit Alkohol eine dunkelgrüne, ganz unlösliche Verbindung²⁾, der man nach der Analyse die folgende Constitution zuschreiben muss:

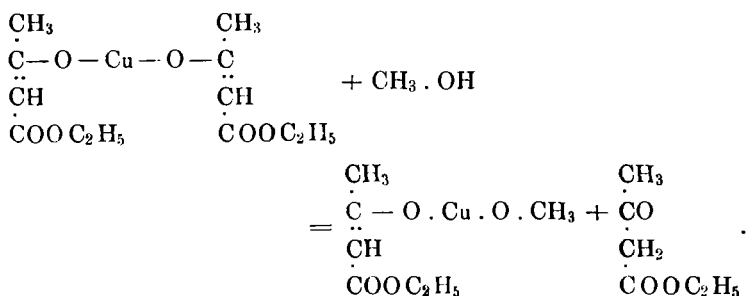


¹⁾ Diese Berichte 31, 140.

²⁾ Ann. d. Chem. 291, 212.

Solche basische Verbindungen kommen also offenbar in zwei Reihen vor, von denen man die eine als hydratische, die andere als alkoholatische bezeichnen kann.

Mit der Reindarstellung von Acetessigester durch die Kupferverbindung zum Zwecke colorimetrischer Versuche beschäftigt, begegnete ich zufällig ganz analogen Erscheinungen und habe dieselben etwas näher verfolgt. Es ist namentlich leicht, neben dem gewöhnlichen grünen Kupferacetessigester das blaue Methylat darzustellen, und zwar entsteht dasselbe durch einfaches Kochen der neutralen Kupferverbindung mit trockenem Methylalkohol unter Abspaltung der Hälfte des Acetessigesters.

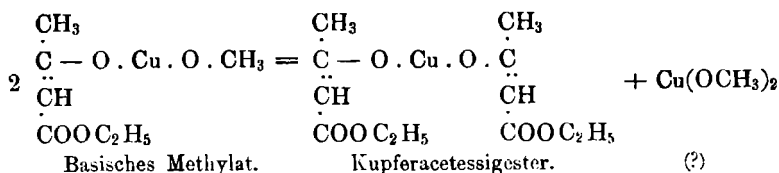


In Benzol löst sich der Kupferacetessigester dagegen ganz unverändert.

Der obige Vorgang ist ein umkehrbarer und endigt in einem Gleichgewichtszustand, der von der Concentration des freien Acetessigesters im Methylalkohol abhängig ist.

Während nun das basische Methylat in reinem Methylalkohol unverändert löslich ist, wird es von andern Lösungsmitteln, z. B. Benzol, wieder in die neutrale Kupferverbindung zurückverwandelt. Wir stehen also vor der eigenthümlichen Thatsache, dass sich die neutrale und die basische Kupferverbindung des Acetessigesters durch einfaches Auflösen in verschiedenen Lösungsmitteln in einander umwandeln lassen. Hierbei äussert sich der charakteristische Unterschied in der Natur der Lösungsmittel, indem die stark dissociirenden Alkohole, namentlich der Methylalkohol, die Bildung basischer Verbindungen veranlassen, dadurch, dass sie die Hälfte der Säure (Acetessigester) verdrängen, während die nicht dissociirenden Mittel, namentlich das Benzol, eine merkwürdige, noch nicht völlig erklärte, entgegengesetzte Wirkung ausüben.

Dieser schon in der Kälte ablaufende Vorgang lässt sich vielleicht durch folgende Gleichung darstellen:



Das zweite Product der Reaction konnte nicht isolirt werden, und die obige Annahme der Entstehung von Kupfermethylat, welche die Gleichung am einfachsten erfüllen würde, ist völlig hypothetischer Natur. Dass sich jedoch neben neutralem Kupferacetessigester eine in Benzol leicht lösliche, nicht krystallisirende und sehr kupferreiche Verbindung bildet, ist constatirt worden. Auch dieser Vorgang erfolgt bei einmaligem Kochen mit Benzol nicht ganz vollständig und scheint in einem Gleichgewichtszustand zu endigen.

Da die Kupferverbindung des Benzoylessigesters, von dem ebenfalls ein basisches Methylat dargestellt werden konnte, ganz das analoge Verhalten zeigt, so darf man schliessen, dass die geschilderten Reactionen sehr allgemeine sind und sich bei allen derartigen Kupferverbindungen¹⁾ in grösserer oder geringerer Deutlichkeit werden beobachten lassen.

Auch für die Synthese anderer Verbindungen könnte sich ein Vortheil aus diesen neuen, basischen Kupferverbindungen ergeben. Da nämlich das basische Methylat, mit freiem Acetessigester erwärmt, quantitativ in die neutrale Kupferverbindung übergeht, so ist die Möglichkeit gegeben, durch Erwärmen mit andern β -Ketonestern und ähnlichen Verbindungen gemischte Kupferverbindungen zu gewinnen. Diese zu Synthesen gleich der Conrad Guthzeit'schen²⁾ Darstellung des Dimethylpyrondicarbonsäureesters mittels Phosgen und ähnlichen verwendet, würden einen Weg zu einer Reihe neuer Derivate eröffnen. Versuche in dieser Richtung sind bereits in Angriff genommen.

Darstellung des Kupferacetessigesters.

Zur Darstellung des Kupferacetessigesters, sowie ähnlicher Kupferverbindungen überhaupt, empfiehlt sich folgendes Verfahren. Eine ätherische Acetessigester-Lösung (1:2) wird mit der berechneten Menge einer wässrigen Kupferacetatlösung (1:15) erschöpfend durchgeschüttelt. In der Aetherschicht scheidet sich dann eine beträchtliche Menge (ungefähr die Hälfte der ganzen Ausbeute) reiner Kupferverbindung aus. Man filtrirt diese ab und schüttelt nun das ätherische Filtrat nochmals mit der Kupferacetatlösung, indem man dieselbe

¹⁾ Es sollen auch andere Metallverbindungen darauf geprüft werden.

²⁾ Diese Berichte 19, 19.

gleichzeitig mit Natronlauge abstumpft, bis die Reaction nur noch schwach sauer ist. So erhält man abermals eine ansehnliche Menge Kupferacetessigester, sodass die Ausbeute im Ganzen 90 pCt. der Theorie übersteigt. Conrad und Guthzeit¹⁾ haben bei ihrem Verfahren unter Anwendung von Alkohol und Ammoniak dieselbe Ausbeute erreicht. Trotzdem habe ich eine ausführlichere Beschreibung der abgeänderten Darstellungsweise nicht für überflüssig gehalten, weil sie sich in vielen Fällen als vortheilhaft erwiesen hat und z. B. beim Kupferbenzoylessigester die Ausbeute wesentlich erhöht.

Der Kupferacetessigester wird am besten aus Benzol umkrystallisirt, während Alkohol und namentlich Methylalkohol für die Kupferverbindungen im Allgemeinen weniger gute Lösungsmittel sind, weil sie häufig, wie hier, Veränderungen hervorrufen.

Aus heisser Benzollösung krystallisirt Kupferacetessigester in Nadelchen von eigenthümlich grüner Farbe. Der Schmelzpunkt eines zweimal umkrystallisirten Präparates lag bei 192—193°, während Conrad²⁾ früher 182° fand. Wegen dieser Abweichung wurde eine Analyse ausgeführt, wobei das Kupfer durch Abrauchen mit Salpetersäure bestimmt werden musste, weil beim einfachen Glühen sich etwas Kupfer verflüchtigt³⁾.

0.1076 g Sbst.: 0.1752 g CO₂, 0.0515 g H₂O.

0.2050 g Sbst.: 0.0511 g CuO.

C₁₂H₁₆O₆Cu. Ber. C 44.82, H 5.60, Cu 19.70.

Gef. » 44.41, » 5.34, » 19.91.

Einwirkung von Methylalkohol auf den Kupferacetessigester.

(Basisches Methylat des Kupferacetessigesters.

C₇H₁₂O₄Cu.)

Wenn man den reinen Kupferacetessigester mit der zehnfachen Menge absoluten (über Kalk getrockneten und abdestillirten) Methylalkohols kocht, so löst er sich unter Zurücklassung eines blauen Rückstandes auf, dessen Menge ungefähr ein Viertel des angewendeten Kupferacetessigesters beträgt. Die Lösung ist im Gegensatz zur reingrünen Benzollösung blaugrün gefärbt. Filtrirt man sie heiss von der blauen Kupferverbindung ab und lässt sie in einer Kältemischung abkühlen, so krystallisirt etwas weniger, als die Hälfte des angewendeten grünen Kupferacetessigesters unverändert aus, die durch

¹⁾ Diese Berichte 19, 21.

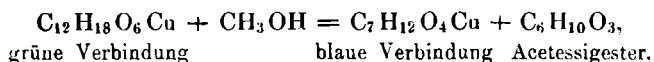
²⁾ Ann d. Chem. 188, 271.

³⁾ Damit stimmt Conrad's Beobachtung (a. a. O.) von der theilweisen Sublimirbarkeit des Kupferacetessigesters überein.

erneute Behandlung mit der zehnfachen Menge absoluten Methylalkohols dieselben Erscheinungen zeigt.

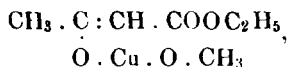
Es gelingt auf diese Weise, eine grössere Menge der blauen Kupferverbindung darzustellen, nur muss man immer neuen absoluten Methylalkohol anwenden und die blauen Rückstände zur Reinigung nochmals mit eben solchem Methylalkohol auskochen. Destillirt man aus den Filtraten der Kupferausscheidungen den Methylalkohol ab, so enthält derselbe viel mitüberdestillirten Acetessigester, der sich durch die Eisenchloridreaction verräth und nach der Ueberführung in die Natrium- oder Kupfer-Verbindung vom Methylalkohol befreit und isolirt werden kann. Auch in den Rückständen der Destillation der Filtrate ist neben Kupferacetessigester freier Acetessigester vorhanden. Die acetessigesterhaltigen Methylalkoholdestillate sind überhaupt nicht oder nur in geringem Maasse im Stande, die grüne in die blaue Kupferverbindung umzuwandeln. Die Letztere löst sich in viel heissem absolutem Methylalkohol unverändert mit blauer Farbe auf und krystallisirt beim Abkühlen in Form kleiner, blauer Nadelchen aus. Die Lösung zeigt die Eisenchloridreaction wie der freie Acetessigester.

Aus diesen Beobachtungen und den Analysen der blauen Kupferverbindung geht hervor, dass Methylalkohol in folgender Weise auf Kupferacetessigester einwirkt:



Ferner ergibt sich, wie Eingangs erwähnt worden ist, dass die Reaction eine umkehrbare ist und in einem Gleichgewichtszustande endigt, der namentlich von der Concentration des freien Acetessigesters im Methylalkohol abhängig ist. Deshalb ist auch eine grosse Menge Methylalkohol nöthig, um die Bildung beträchtlicherer Mengen der blauen Verbindung hervorzurufen. Die Erscheinungen entsprechen ganz der Bildung basischer Kupfersalze bei der Einwirkung von Wasser auf die neutralen Salze.

Die blaue Kupferverbindung hat ohne Zweifel folgende Constitution,



und ist deshalb als basisches Methylat des Kupferacetessigesters bezeichnet worden.

Sie zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern verflüssigt sich unter fortschreitender Zersetzung und Braunfärbung zwischen 156° und 175°.

0.1010 g Sbst.: 0.1374 g CO_2 , 0.048 g H_2O .

0.1652 g Sbst.: 0.0583 g CuO ¹⁾.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cu}$. Ber. C 37.62, H 5.37, Cu 28.34.

Gef. » 37.38, » 5.33, » 28.18.

Wenn man das basische Methylat mit der äquivalenten Menge Acetessigester ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbade erwärmt, so verwandelt es sich quantitativ in den grünen, neutralen Kupferacetessigester zurück.

Auch Aethylalkohol wirkt offenbar ähnlich, jedoch viel schwächer als Methylalkohol, indem beim Lösen des grünen Kupferacetessigesters oft ein allerdings geringer, blauer, schwerer löslicher Rückstand zurückbleibt, in welchem wahrscheinlich das basische Aethylat vorliegt. Es wurden nur kleine Mengen desselben erhalten und deshalb nicht näher untersucht. Ein basisches Aethylat ist übrigens vom Formylphenylessigester bekannt²⁾.

Einwirkung von Benzol auf das basische Methylat des Kupferacetessigesters. (Rückverwandlung desselben in die neutrale Kupferverbindung.)

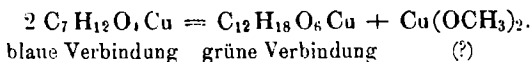
Das blaue, basische Methylat des Kupferacetessigesters löst sich nur in Methylalkohol mit rein blauer Farbe auf. Alle anderen Lösungsmittel geben blaugrüne bis grüne Lösungen, indem sich mehr oder weniger von der neutralen, grünen Kupferverbindung bildet. Am wenigsten energisch in dieser Richtung scheint Aethylalkohol, der ja dem Methylalkohol in seinen Eigenschaften am nächsten steht, zu wirken. Sehr deutlich dagegen ist die Wirkung des Benzols. Man braucht nur die blaue Verbindung mit etwas Benzol anzufeuchten und bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, um eine fortschreitende Grünfärbung der Masse zu beobachten.

Rascher erfolgt die Umwandlung beim Kochen. Das blaue basische Methylat wird zu diesem Zwecke in der siebenfachen Menge siedenden Benzols gelöst. Beim Abkühlen krystallisiert etwa die Hälfte der angewendeten Menge aus. Diese Krystallisation besteht aus einem Gemenge von grüner und blauer Verbindung, welches nochmals mit Benzol gelöst und eine halbe Stunde am Rückflusskühler erwärmt wird. Es krystallisiert dann nur noch grüne Verbindung aus, die sich durch Schmelzpunkt, Kupfergehalt u. s. w. als der bekannte neutrale Kupferacetessigester erweist. Durch Einengen der Benzolfiltrate kann man noch mehr von demselben erhalten, während die blaue, basische Verbindung fast vollständig verschwunden ist. Die einfache Lösung in Benzol ruft also eine offenbar ebenfalls in einem Gleichgewichts-

¹⁾ Durch Abbrauchen mit Salpetersäure.

²⁾ Ann. d. Chem. 291, 212.

zustand endigende umkehrbare Reaction hervor, die der Einwirkung des Methylalkohols entgegengesetzt ist und sich vielleicht folgendermaassen formuliren lässt:



Ob wirklich ein Kupfermethylat sich bildet, wie dies bei der Formulirung am nächsten liegt, konnte nicht bewiesen werden, da die sicher entstehende, kupferreichere Verbindung nicht isolirt werden konnte. Die letzten Benzolmutterlaugen waren braun gefärbt, enthielten, wie aus der Eisenchloridreaction geschlossen werden konnte, noch etwas Kupferacetessigester und hinterliessen beim Eintrocknen eine braune, harzartige Masse, die einen sehr hohen Kupfergehalt zeigte.

0.4700 g Subst.: 0.2326 g CuO = 39.5 pCt.

Es ist also neben neutralem Kupferacetessigester eine braune, benzollösliche, nicht krystallisirende Kupferverbindung von hohem Metallgehalt entstanden.

Analoge Beobachtungen beim Benzoylessigester.

Die Darstellung des neutralen Kupferbenzoylessigesters ergibt nach dem oben beim Acetessigester beschriebenen Verfahren 85 pCt. der theoretischen Menge, während Feist¹⁾ in alkoholischer Verdünnung nur 50 pCt. erhielt. Aus Benzol kann man die Verbindung fast ohne Verlust umkrystallisiren²⁾. Der Schmelzpunkt der in grünen Nadelchen von ähnlicher Nuance wie der Kupferacetessigester krystallisirenden Substanz lag bei 182–183°³⁾. Durch Kochen mit der 30-fachen Menge absolutem Methylalkohol erhält man das basische Methylat als blauen, in Methylalkohol äusserst schwer löslichen Rückstand, der noch einmal mit frischem Methylalkohol ausgekocht wurde. Die Ausbeute betrug nahezu 80 pCt. der Theorie (2.5 g aus 5 g). Aus einem Gemisch gleicher Theile von Aethyl- und Methyl-Alkohol umkrystallisirt, erscheint die Verbindung in Form mikroskopisch kleiner, blauer Nadelchen, die keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzen, sondern sich beim Erhitzen ganz allmählich zersetzen. Die Analyse zeigt, dass hier das basische Methylat des Kupferbenzoylessigesters vorliegt.

0.2559 g Subst.: 0.0704 g CuO.

$\text{C}_{12} \text{ H}_{14} \text{ O}_4 \text{ Cu}$. Ber. Cu 22.26. Gef. Cu 21.98.

¹⁾ Diese Berichte 23, 3737.

²⁾ Es ist dadurch auch eine gute Reinigungsmethode für den Benzoylessigester gegeben.

³⁾ Feist fand a. a. O. 180°.

Auch hier konnte in den methylalkoholischen Filtraten freier Benzoylessigester nachgewiesen werden, und wie beim Acetessigester erfolgte die Rückumwandlung des basischen Methyldates in den neutralen Kupferbenzoylessigester beim Kochen mit Benzol.

Bei diesen Versuchen bin ich in dankenswerther Weise von Hrn. A. Veit unterstützt worden.

529. G. Erlwein und Th. Weyl: Die Unterscheidung von Ozon, salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd.

(Eingegangen am 12. December.)

Bei der Bestimmung des aus atmosphärischer Luft hergestellten Ozons mittels des aus einer Jodkaliumlösung freigemachten Jods werden ungenaue Werthe erhalten, weil gleichzeitig mit dem Ozon auch salpetrige Säure gebildet wird, welche ebenfalls aus Jodkalium Jod in Freiheit setzt.

Um die Grösse dieses Fehlers festzustellen, leiteten wir das erzeugte Ozon in eine sehr verdünnte, wässrige Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin.

Zu unserer lebhaften Ueberraschung wurde die farblose Diaminlösung schon durch wenige Blasen Ozon nicht gelb oder gelbbraun, sondern deutlich burgunderroth gefärbt.

Die gleiche Färbung trat auf, als wir Ozon in eine durch Natronlauge alkalisirte Lösung des Diamins leiteten.

Hierdurch war die Möglichkeit der Unterscheidung von Ozon und salpetriger Säure gegeben, da die Salze der salpetrigen Säure auf die alkalische Diaminlösung nicht reagiren. Es zeigte sich schliesslich, dass auch Wasserstoffsuperoxyd auf die alkalische Lösung des Metaphenylendiamins nicht farbstoffbildend einwirkt, und dass gewöhnlicher Sauerstoff erst bei sehr langer Einwirkung allmählich Spuren einer Färbung hervorrief.

Somit wäre eine sichere Unterscheidung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und salpetriger Säure ermöglicht.

Ausser der Metaverbindung sind auch Ortho- und Para-Phenylendiamin zur Unterscheidung der genannten vier Stoffe geeignet, da die für die Metaverbindung gemachten Beobachtungen auch für die beiden übrigen Isomeren gelten.

Wir bevorzugen aber die Metaverbindung, weil dieselbe am wohlfeilsten ist und sich ohnedies in allen chemischen Laboratorien findet.

Zur Ausführung der Reaction benutzen wir jedesmal 25 ccm einer Lösung des Diamins, welche 0.1 bis 0.2 g des salzsauren Salzes in 90 ccm Wasser und 10 ccm einer Natronlauge von 5 pCt. enthält.