

aber amorph, schwach gelben Niederschlag. Ferner erzeugt sie in einer alkoholischen Brucin-Lösung einen amorphen Niederschlag, der sich in der Wärme löst und beim Erkalten wieder ausfällt.

In diesen Eigenschaften sowie in der geringen Löslichkeit in Wasser gleicht sie dem Glucose-Derivat der Pyrogallol-carbonsäure<sup>1)</sup>.

### 513. H. Ley und F. Werner: Salz- und Komplexsalz-Bildung bei Imidverbindungen.

#### (10. Mitteilung über innere Komplexsalze.)<sup>2)</sup>

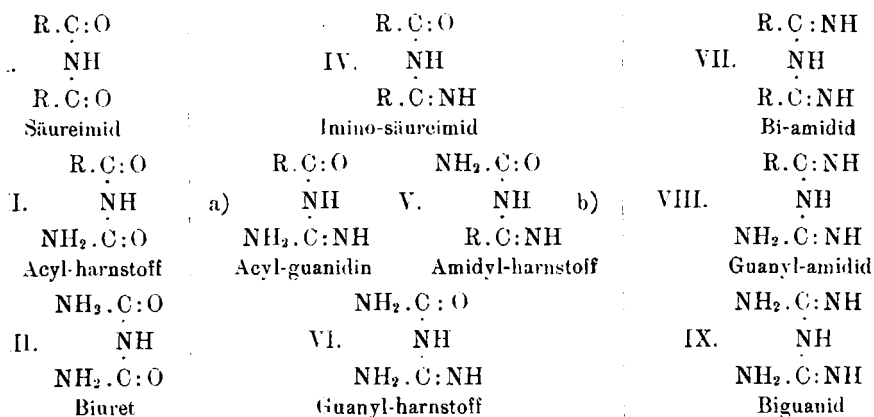
[Mitteilung aus den Chem. Instituten d. Universitäten Leipzig u. Münster i. W.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1913.)

Die in der vorliegenden Arbeit niedergelegten Versuche bringen einen Beitrag zur Chemie der Salz- und Komplexsalz-Bildung der Imidverbindungen, Stoffen, denen die Atomgruppierung I zukommt und die sich von den Säure-imiden II dadurch ableiten, daß die Alkyle (oder Aryle) resp. die Sauerstoffatome durch Amino- resp. Imino-



gruppen ersetzt werden. Die sukzessive Einführung genannter Gruppen wird wohl am besten durch das folgende Schema veranschaulicht:



<sup>1)</sup> B. 46, 2397 [1913].

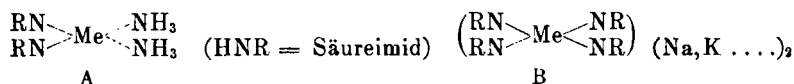
<sup>2)</sup> Die früheren Mitteilungen über den gleichen Gegenstand: Z. El. Ch. 10, 954; B. 40, 697, 2950 [1907]; Z. a. Ch. 56, 401; B. 42, 354, 3894 [1909]; 45, 372, 377 [1912]; 46, 751 [1913].

Ausgehend von den Säureimiden, die durch deutlich saure Eigenschaften ausgezeichnet sind, gelangt man so schließlich zu dem stark basischen Biguanidin. Die Verbindungen der zweiten und dritten Vertikalreihe sind trotz ihres mehr oder weniger stark basischen Charakters dennoch befähigt, mit gewissen Schwermetallen beständige Salze zu bilden, die typische innere Komplexsalze darstellen; für die Typen VI—IX ist dieses schon durch frühere Arbeiten<sup>1)</sup> erwiesen, für die Imino-säure-imide IV haben wir den Nachweis jetzt erbracht.

Von den normalen Salzen der Säureimide  $\text{Me}(\text{NR}')_2$   $\text{R}'$  z. B. =  $(\text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2$  sind die Mercurisalze am beständigsten, was mit der Tendenz zur Bildung von Quecksilber-Stickstoff-Bindungen zusammenhängt. Die anderen Schwermetallsalze (Co, Ni, Cu) sind leicht hydrolysierbar. Das Cuprisalz liefert bei dieser Hydrolyse bekanntlich kolloides Cuprioxyd, eine Reaktion, die wir erneut untersucht haben; sehr leicht zersetzlich ist ferner das Magnesiumsalz des Succinimids; ein Ferrisalz darzustellen gelang nicht.

Von Komplexsalzen der Säureimide sind folgende bemerkenswert:

1. die auf den Typus A zu beziehenden, von Tschugaeff<sup>2)</sup> eingehend untersuchten Ammoniakate; die Kupfersalze sind braun bis rotbraun.



2. die auf den Typus B zu beziehenden, anionisch komplexen Salze<sup>3)</sup>, die in der Regel ebenfalls abnorme Farbe (Cu-Salze: rot) aufweisen.

#### Cyanursäuren.

Ähnliche Verhältnisse wie bei den Säureimiden wurden bei der Cyanursäure aufgefunden. So entsteht aus Cyanursäure, Alkali und Kupferacetat ein dem Typus B entsprechendes, anionisch-komplexes Salz von violetter Farbe:  $\text{Na}_2[\text{Cu cy}_4]\text{cy} = \text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3$ . Das normale Cuprisalz der Cyanursäure hat nach Claus und Putensen<sup>4)</sup> die Fähigkeit, zwei Moleküle Ammoniak anzulagern unter Bildung eines

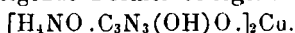
<sup>1)</sup> s. z. B. Ley und Müller, B. **40**, 2950 [1907].

<sup>2)</sup> B. **37**, 1479 [1904]; **38**, 2899 [1905].

<sup>3)</sup> Ley und Werner, B. **40**, 705 [1907]; Tschugaeff, B. **40**, 1975 [1907].

<sup>4)</sup> J. pr. [2] **38**, 208. Der gleichen Verbindung sind neulich auch K. A. Hofmann und Ehrhardt, B. **45**, 2731 [1912], begegnet.

dunkelvioletten Komplexsalzes, in dem sie ein Ammoniumsalz vermuten und dem sie folgende Formel beilegen:



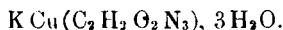
Die Unrichtigkeit dieser Formel läßt sich aber leicht in folgender Weise dartun: Geht man von einer Cyanursäure aus, in der zwei Wasserstoffatome durch Alkyle oder Acyle ersetzt sind, so dürfte sich der Auffassung von Claus nach kein Ammoniakat bilden. Nun ist bereits von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> durch Behandeln der Dimethyl- und Diäthyl-cyanursäure mit Kupfersulfat und Ammoniak eine violette Verbindung erhalten worden, die er für das normale Kupfersalz der betreffenden Cyanursäure hält, die aber nach unseren Analysen ein Ammoniakat darstellt; es liegt somit ein Analogon der Metallsäureimid-Ammoniakate vom Typus A vor, eine Auffassung, die auch durch die abnorme Farbe der Verbindung gestützt wird.

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch eine Verbindung mit höherem Ammoniak-Gehalt existiert, die sehr unbeständig ist; wahrscheinlich liegt ein normales Tetraammoniakat vor, in der der Rest der Dimethyl-cyanursäure als Anion fungiert.

## II. und III. Acyl-harnstoffe und Biuret.

Als Repräsentanten der Gruppe II (s. Tabelle) wurden Benzoyl-harnstoff sowie Benzoyl-phenyl-harnstoff untersucht. Trotz verschiedenartig variierten Versuche war es aber nicht möglich, Schwermetall-Verbindungen dieser Acylharnstoffe zu erhalten<sup>2)</sup>.

Die Farbe der komplexen Alkali-Kupfersalze der Säureimide, die besonders deutlich bei überschüssigem Alkalisäureimid hervortritt, erinnert lebhaft an die Farbe der Biuret-Reaktion. Es wurde deshalb versucht, auch vom Biuret Kupfer-Alkali-Verbindungen vom Typus B zu erhalten, was aber nicht möglich war. Unsere Versuche bestätigten vielmehr die Existenz der Schiff'schen Verbindung<sup>3)</sup>, die auf 1 Atom Kupfer 2 Mol. Alkali neben 2 Mol. Biuret enthält, ferner führten sie zur Isolierung eines andren wohlcharakterisierten Salzes, das von Schiff nicht erhalten wurde; es enthält weniger Biuret als die Schiff'sche Verbindung, nämlich auf 1 Atom Kupfer und 1 Atom Alkalimetall 1 Mol. der Base und besitzt die Zusammensetzung:



<sup>1)</sup> B. 14, 2729 [1881]; 19, 2077 [1886]; vergl. auch Habich und Limpricht, A. 109, 114.

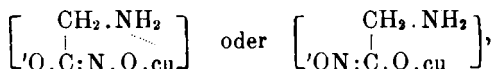
<sup>2)</sup> Die Versuche wurden von Hrn. W. Pohl ausgeführt und werden fortgesetzt.

<sup>3)</sup> A. 299, 236.

Das Kupferatom vermag somit erst dann, Wasserstoffatome des Biurets zu ersetzen, wenn gleichzeitig Alkalimetall in das gleiche Biuret-Molekül eingetreten ist; es resultieren so Verbindungen, die den Schwermetall-Alkali-Komplexen der Amino- und Oxy-acethydroximsäuren zu vergleichen sind, und die man zweckmäßig als innere Komplexsalze höherer Ordnung nennen könnte, da einerseits das Schwermetall-Atom anionisch komplex gebunden ist, andererseits noch mit stickstoffhaltigen Resten des Anions in Nebenvalenz-Beziehung steht.

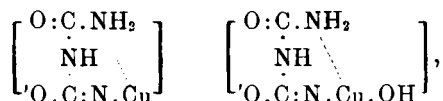
Daß tatsächlich die farbigen Ionen der Kupfer-Alkalisalze des Biurets sowie der Amino-acethydroximsäure Anionen sind, wurde durch qualitative Überführungs-Beobachtungen im Nernstschen Apparate ermittelt.

Die Beobachtung, daß auch Amino-acethydroximsäuren<sup>1)</sup> die Biuret-Reaktion geben, setzt uns in den Stand von der Konstitution der Kupfer-Alkalikomplexe letztgenannter Säure ausgehend, gewisse Rückschlüsse auf die Konstitution der Biuret-Komplexsalze zu ziehen. Für das Anion der Kupfer- (und Nickel-) Alkalikomplexe der Amino-acet-hydroximsäure kann wohl nur eine der beiden folgenden Schemata in Betracht kommen:



bei denen das Metall mit der Amino-Gruppe durch einen 5- oder 6-Ring geschlossen ist. Formel 2 erscheint aus dem Grunde weniger wahrscheinlich, als in der Regel das komplex gebundene Schwermetall das mit der geringsten Dissoziations-Tendenz ausgestattete Wasserstoffatom ersetzt.

Für die Schiffsche und die von uns neu dargestellte Biuret-Verbindung sind natürlich mehrere Konstitutions-Schemata möglich, von denen wir nur die folgenden diskutieren wollen:



und die den von Tschugaeff<sup>2)</sup> vorgeschlagenem ähnlich sind; ausschlaggebend für die Aufstellung des Schemas war das Werner-

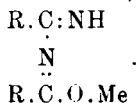
<sup>1)</sup> Ley und Männchen, B. 46, 751 [1913].

<sup>2)</sup> B. 40, 1975 [1907].

Tschugaeffsche Prinzip von der Existenz spannungsfreier 5- oder 6-Ringe im Molekül derartiger Salze<sup>1)</sup>.

#### IV. Imino-säureimide.

Dibenzamid,  $C_6H_5.CO.NH.CO.C_6H_5$ , bildet wie die früher genauer untersuchten Säureimide ein leicht hydrolysierbares Cuprisalz von normaler d. h. blauer Farbe; ein Nickel- oder Kobaltsalz dieser Säure darzustellen gelang nicht, statt dieser bildeten sich die Metallhydroxyde. Wird ein Atom Sauerstoff durch die Iminogruppe ersetzt, so resultiert eine im Gegensatz zum Dibenzamid mit deutlich basischen Eigenschaften ausgestattete Verbindung, wie u. a. aus der Leichtlöslichkeit des Imino-dibenzamids in Säuren sowie aus der Bildung eines Platindoppelsalzes<sup>2)</sup> hervorgeht. Trotz der sicher sehr bedeutenden Verminderung der sauren Eigenschaften bei der Imino-Verbindung vermag diese im Gegensatz zum Dibenzamid äußerst beständige Salze von abnormer Farbe zu bilden, das Cuprisalz ist bräunlich, das Nickelsalz leuchtend gelb. Es liegt hier ein besonders einfacher und durchsichtiger Fall vor, wie die Eigenschaften einer Metall-Verbindung durch Innerkomplex-Bildung eine durchgreifende Änderung erfahren. Nach dem Früheren kommt für die Konstitution dieser und analoger innerer Komplexsalze wahrscheinlich folgende Formel in Betracht<sup>3)</sup>:



#### Experimentelles.

Hydrolyse des Succinimid-Kupfers; kolloides Kupferoxyd.

Im Anschluß an die früheren Versuche sollen noch einige Beobachtungen über die Dialyse des Succinimid-kupfers, sowie über die Trennung des Kolloids von der Säure durch Dialyse mitgeteilt werden. Zur Hydrolyse wurden die 1—2-prozentigen Lösungen des Kupfer-

<sup>1)</sup> In Lösung wurde die basische Binret-Verbindung vor nicht langer Zeit von P. A. Kober und K. Sugiura\*) nachgewiesen. Diese Autoren haben jedoch nicht berücksichtigt, daß die Verbindung ähnlich wie das Schiffsche Salz Alkali enthält; die in ihrer Arbeit gegebenen Konstitutionsformeln können somit nicht aufrecht erhalten werden; unsere Versuche sind schon seit längerer Zeit abgeschlossen und wurden nur aus äußeren Gründen nicht veröffentlicht. s. Dissertation von F. Werner, Leipzig 1907.

<sup>2)</sup> Am. 1912, 383.

<sup>3)</sup> Pinner und Klein, B. 11, 764 [1878].

<sup>3)</sup> Früher benutzte Schemata (B. 40, 2952 [1907]) scheinen weniger wahrscheinlich zu sein.

succinimids ca.  $\frac{3}{4}$ —1 Stunde auf 70° erwärmt, wonach sie tief kaffeebraune Farbe angenommen hatten.

Die Dialyse wurde bei den später mitzuteilenden Versuchen 1—4 in Dialysatorhüllen (Schleicher und Schüll) vorgenommen, die ca. 15 ccm Lösung faßten; sie standen in einem Becherglase mit Wasser, das häufig erneuert wurde. Zu dem andren Versuche wurde ein Apparat verwendet, in dem käufliches Pergament als Membran diente; er glich dem bekannten Siegfriedschen Dialysator und setzte sich aus drei gleich großen genau an einander passenden Glaszellen zusammen, deren jede die Form einer Flasche mit quadratischem Querschnitt hatte und mit einem oberen und einem unteren Bodenhals versehen war. Die mittlere Zelle, die zur Aufnahme der Lösung diente und etwa 200 ccm faßte, wurde gegen die äußeren mit Wasser gefüllten Zellen durch aufgespanntes Pergament abgeschlossen. Die Membranen hatten je 57 qcm Fläche, die drei Zellen wurden durch eine Metallklammer festgehalten. Bei den nicht allzu lange dauernden Versuchen wurde das Wasser in dem Außengefäß alle 3 Stunden erneuert. Das nach dem Unterbrechen der Dialyse noch zurückgebliebene Succinimid wurde so bestimmt, daß ein bestimmtes Volumen der dialysierten Flüssigkeit mit starker Natronlauge destilliert und das übergende Ammoniak in überschüssiger 0.1-n. Schwefelsäure aufgefangen wurde. Wir überzeugten uns mit 0.1-n. Succinimid-Lösung, daß diese Methode richtige Resultate ergibt, denn es entsprachen 10 ccm 0.1-n.  $C_4H_5O_2N$ : a) 9.97 ccm, b) 10.02 ccm 0.1-n. Schwefelsäure.

Wie die folgende Tabelle erkennen läßt, schreitet die Dialyse sehr langsam fort.

	Prozentgehalt der ursprünglichen Lösung an Kupfer-succinimid	Dauer der Dialyse	Prozentgehalt an Succinimid nach der Dialyse
1	1	47 Stunden	11.2
2	1	96    "	2.9
3	1	10 Tage	2.1
4	2	14    "	1.6
5	ca. 2	21    "	0.6

Bei länger dauernder Dialyse wird auch der Prozentgehalt der Lösung an Kupfer eine Veränderung erleiden, die auch in einigen Fällen ermittelt wurde, hier aber als nicht besonders wesentlich nicht erwähnt werden soll. Wie besonders Versuch 5 zeigt, scheinen sich auch bei sehr lange fortgesetzter Dialyse die letzten Spuren des Succinimids nicht entfernen zu lassen, treibt man die Dialyse noch weiter, so tritt Ausflockung des Kolloids ein. Während die lediglich hydrolysierten, also neben dem Kolloid noch Succinimid enthaltenden Lösungen sehr beständig sind und anscheinend beliebig lange gekocht werden können, sind die bei Versuch 5 erhaltenen, äußerlich von den

eben erwähnten wenig verschiedenen Hydrosale überaus empfindlich und nur bei peinlicher Behandlung vor dem Ausflocken zu bewahren.

Das Magnesiumsalz des Succinimids wurde in Lösung erhalten nach der zuerst für Kupfer-succinimid verwendeten Methode<sup>1)</sup>. 3 g Quecksilber-succinimid wurden in etwa 50 ccm Wasser suspendiert, einige Tropfen Quecksilber zugegeben und unter Kühlung mit Eiswasser und stetigem Schütteln mit ca. 0.4 g Magnesiumspähnen allmählich versetzt. Nach kurzer Zeit ist in der Lösung kein Quecksilber mehr nachzuweisen. Die gegen Lackmus stark alkalisch reagierende Lösung enthält jetzt das Magnesiumsalz des Säureimids: auf Zusatz von Silbernitrat scheidet sich allmählich das in feinen, säulenförmigen Krystallen auftretende Silber-succinimid,  $\text{AgNC}_4\text{H}_4\text{O}_2 + 0.5\text{H}_2\text{O}$ , ab (ber. Ag 50.21 %, gef. Ag 50.2 %). Wird die Lösung des Magnesiumsalzes bei möglichst niedriger Temperatur eingedampft, so resultiert eine krystallinische Masse, die aber nicht eingehend untersucht wurde. Magnesium-succinimid ist leicht zersetzlich unter Abscheidung von Magnesiumhydroxyd und hat die Tendenz, in das Magnesiumsalz der Succinamidsäure überzugehen, was mit früheren Beobachtungen übereinstimmt<sup>2)</sup>.

Dasselbe Salz entsteht primär wahrscheinlich auch beim Lösen von Magnesiumpulver in wäßrigem Succinimid, was unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung vor sich geht. Beim Einengen der Lösung auf dem Wasserbade und Füllen mit Alkohol wurden lanzettförmige Krystalle erhalten, die das

#### Magnesiumsalz der Succinamidsäure

darstellen und die nach der letzten Methode leicht in beliebigen Mengen zu erhalten sind<sup>3)</sup>. Beim langsamen Verdunsten krystallisiert das Salz in großen, wasserklaren Tafeln mit sechsseitigem Querschnitt.

0.5219 g Sbst.: 0.0590 g  $\text{MgO}$ . — 0.5230 g Sbst.: 0.0584 g  $\text{MgO}$ . — 0.4274 g Sbst.: 29.0 ccm N (24°, 759 mm). — 0.5238 g Sbst.: 34.7 ccm N (16°, 754 mm).

$\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Mg 6.67, N 7.69.  
Gef. » 6.82, 6.74, » 7.79, 7.76.

Das Salz ist in Wasser äußerst leicht löslich und schmilzt unscharf bei 86—88°, das Krystallwasser wird so gut wie vollständig über Phosphorpentoxyd abgegeben. Die wäßrige Lösung verträgt selbst längeres Kochen ohne wesentliche Zersetzung, mit Ferrichlorid gibt die Lösung eine rotgelbe Färbung.

<sup>1)</sup> B. 38, 2199 [1905].    <sup>2)</sup> A. 215, 201.

<sup>3)</sup> Die Versuche mit Magnesium-succinaminat sind größtenteils von Hrn. Dr. W. Fischer ausgeführt.

Daß hier tatsächlich ein Salz der Succinamidsäure vorliegt, wurde durch Überführung in das charakteristische Silber-succinaminat bewiesen. Die konzentrierte Lösung des Magnesiumsalzes gibt mit Silbernitrat sofort eine weiße Fällung. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man weiße, glänzende Blättchen, die mit einem nach Menschutkin<sup>1)</sup> aus Calcium-succinaminat dargestellten Präparate identisch sind.

0.3696 g Sbst.: 0.1778 g Ag.

$C_4H_6O_3NAg$ . Ber. Ag 48.21. Gef. Ag 48.11.

Die — ursprünglich zu einem andren Zwecke vorgenommene — Messung der Gefrierpunkts-Depression des Magnesium-succinaminats zeigte, daß das Salz in wäßriger Lösung sehr weitgehend elektrolitisch gespalten ist, etwa im gleichen Betrage wie die Magnesiumsalze anderer stärker dissoziierter Säuren.

Einige Resultate sind in der folgenden Tabelle gegeben:

C	$\Delta$	M	x
0.1	0.460	102.5	0.75
0.05	0.250	94.3	0.86
0.025	0.130	90.7	0.91

Unter C ist die Konzentration in g-Molen pro Liter gegeben (die erste Lösung enthielt 0.5126 g wasserfreies Salz auf 20 ccm Wasser).  $\Delta$  bedeutet die beobachtete Gefrierpunkts-Depression, M das daraus berechnete scheinbare Molekulargewicht und x der in bekannter Weise berechnete Dissoziationsgrad des Salzes unter der Annahme, daß das Salz in drei Ionen zerfällt. Auf eine gleiche, allerdings nicht so starke Dissoziation weisen die Werte der molekularen Leitfähigkeit des Magnesium-succinaminats hin, deren Mitteilung hier unterbleiben möge.

Schließlich seien noch einige Versuche registriert, magnesiumhaltige Komplexsalze des Typs B (S. 4041) zu erhalten, die mit Rücksicht auf Willstätters<sup>2)</sup> Arbeiten von gewissem Interesse sein könnten, der bekanntlich im Chlorophyll die Gruppierung:  $\begin{matrix} N & & N \\ & \diagdown & / \\ & Mg & \\ & / & \diagdown \\ N & & N \end{matrix}$  in innerkomplexer Bindung annimmt. Gut charakterisierte Komplexsalze des genannten Typs im festen Zustande beim Succinimid zu erhalten, ist bis jetzt nicht gelungen, doch sprechen einige Beobachtungen dafür, daß derartige Komplexe mit konzentrierten Lösungen bestehen; die Versuche sollen weiter fortgesetzt werden.

<sup>1)</sup> A. 162, 175.

<sup>2)</sup> A. 885, 156..



Ferrisalze der Säureimide konnten bis jetzt unter keinen Umständen erhalten werden, Quecksilber-succinimid setzt sich mit Eisenpulver auch nach längerer Zeit nicht um.

#### Salze der Cyanursäuren. Natrium-kupfer-cyanurat.

1.3 g Cyanursäure und 0.32 g Natriumhydroxyd wurden in Wasser gelöst und mit der gesättigten, wäßrigen Lösung von 0.2 g Kupferacetat vermischt. Es entstand Trübung und Blaugrünfärbung, und nach längerem Schütteln schied sich aus der Lösung ein schwerer, krystallinischer, violetter Niederschlag aus, der auf Hartfiltern über Chlorecalcium getrocknet wurde.

0.0970 g Sbst.: 20.60 ccm N (18.5°, 746 mm). — 0.4432 g Sbst.: 0.0885 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.4075 g Sbst.: 0.0471 g  $\text{Cu}_2\text{S}^1$ ).

$(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_3)_4\text{CuNa}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cu 9.16, N 24.23, Na 6.64.

Gef. » 9.24, » 24.38, » 6.48.

Das Salz gleicht in seinen Eigenschaften den früher beschriebenen Salzen des gleichen Typs.

#### Ammoniakat des Kupfer-dimethyl-cyanurats.

Dimethyl-cyanursäure wurde nach den Angaben von A. W. Hofmann<sup>2)</sup> durch Destillation von Methyl-harnstoff gewonnen. 1 g der Säure wurde in ammoniakalischer Lösung tropfenweise mit einer Lösung von 0.8 g Kupfersulfat versetzt (auf 1 Mol Säure etwa 4 Mole  $\text{NH}_3$ ). Es entstand zunächst tiefe Blaufärbung, dann bildete sich ein hellerer Niederschlag, der abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet wurde.

0.0626 g Sbst.: 15.0 ccm N (19°, 747 mm). — 0.4286 g Sbst.: 0.0846 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

$\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_3)_2 + 2\text{NH}_3$ . Ber. N 27.34, Cu 15.51.

Gef. » 27.53, » 15.77.

Das Salz bildet rotviolette Krystalle und ist, im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt, recht beständig. Läßt man über das feuchte Salz Ammoniakgas streichen, so schlägt die Farbe momentan in Dunkelblau um; beim Entfernen aus der Ammoniak-Atmosphäre stellt sich sogleich die rote Farbe wieder ein. Dasselbe Salz, wahrscheinlich eine Tetrammin-Verbindung, entstand bei einem Reagensglas-Versuch, bei dem sehr konzentriertes Ammoniak, Säure und Kupfersulfat angewendet wurde. Bei dem Versuch, es auf Ton zu trocknen, ging es in das rote Salz über.

<sup>1)</sup> Die Bestimmung des Kupfers als Oxyd durch Verglühen der Substanz führt zu viel zu kleinen Kupferwerten infolge von teilweiser Verflüchtigung, eine Beobachtung, die auch bei andren stickstoff-haltigen Kupfersalzen wiederholt gemacht wurde.

<sup>2)</sup> B. 19, 2071 [1886].

## Biuret-Kupfer-Alkali-Verbindungen.

Die schon seit langem bekannte Verbindung  $K_2Cu(C_2O_2N_3H_2)_2$  haben wir zum Zweck der Bestimmung der Wanderungsrichtung der Ionen nach den Angaben von Schiff<sup>1)</sup> wiederholt dargestellt und können dessen Angaben völlig bestätigen; wir möchten noch hinzufügen, daß das Schiffsche Salz, im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, bei 221° unter Aufschäumen und Gelbfärbung zersetzt wird.

Das neue basische Salz erhielten wir in folgender Weise:

Je 1.2 g Biuret und 1.1 g Kaliumhydroxyd wurden in Wasser gelöst, 1 g Kupferacetat in alkoholischer Lösung zugegeben und mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt. Nach zweitägigem Stehen haben sich die Kristalle abgeschieden, die nach dem Auswaschen mit Alkohol, Trocknen auf Ton über Schwefelsäure analysenrein sind.

0.1525 g Sbst.: 0.0461 g  $Cu_2S$ , 0.0522 g  $K_2SO_4$ . — 0.1036 g Sbst.: 15.0 ccm N (18.5°, 753 mm). — 0.1342 g Sbst.: 19.3 ccm N (22.5°, 757 mm).

$KCuC_2H_2O_2N_3 + 3H_2O$ . Ber. Cu 24.75, K 15.23, N 16.38.

Gef. » 24.14, » 15.37, » 16.77, 16.52.

Das Salz bildet rotviolette, säulenförmig gut ausgebildete Kristalle, die, mit Wasser versetzt, eine trübe, mißfarbig blauviolette Lösung geben und sehr bald Kupferhydroxyd abscheiden; in Alkohol sind sie unlöslich.

## Salze des Dibenzamids und Imino-dibenzamids.

Dibenzamid wurde nach der Methode von Kolbe und Gumpert<sup>2)</sup> dargestellt, wobei zugleich Imino-dibenzamid erhalten wird. Mit den Methoden von C. Blacher<sup>3)</sup> und Titherley<sup>4)</sup> hatten wir weniger guten Erfolg. Das Cuprisalz des Dibenzamids wurde aus dem Natriumsalz und Kupferacetat in Form eines blaugrauen Niederschlags erhalten.

0.3325 g Sbst.: 0.0487 g  $CuO$ . — 0.1523 g Sbst.: 7.02 ccm N (14°, 741 mm).

$(C_6H_5CON)_2Cu + 2H_2O$ . Ber. Cu 11.61, N 5.11.

Gef. » 11.70, » 5.28.

Das Salz ist verhältnismäßig leicht hydrolysierbar. Gibt man zu einer verdünnten Lösung von Dibenzamid in Alkohol Kupferacetat, so scheiden sich nach mehrstündigem Stehen schöne, blaugraue Nadeln, wahrscheinlich ebenfalls normales Cuprisalz aus.

Ein alkalihaltiges Kupfersalz des Dibenzamids konnte nicht erhalten werden, ebensowenig ein Nickel- und Kobaltsalz; es schied sich stets das betreffende Hydroxyd aus.

<sup>1)</sup> A. 299, 236.

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 30, 87.

<sup>3)</sup> B. 28, 433 [1895].

<sup>4)</sup> Soc. 1901, I, 395.

### Imino-dibenzamid-Kupfer.

2.3 g Imid wurden in Alkohol gelöst, ebenso 1 g Kupferacetat in 150 ccm Alkohol. Bei Zugabe der ersten 10 ccm Acetat entstand dunkle Violettfärbung, später nach Zugabe von ca. 40 ccm Acetat-Lösung fiel ein hellerer Niederschlag aus, der über Schwefelsäure getrocknet wurde.

0.3103 g Sbst.: 0.0467 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

$(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_2)_2\text{Cu}$ . Ber. Cu 12.47. Gef. Cu 12.02.

Das Salz stellt schöne, hellgraubraune Krystalle dar, die sich durch Seidenglanz auszeichnen; es ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löslich in Pyridin mit tiefblauer Farbe; beim Verdunsten des Pyridins krystallisiert es unverändert wieder aus. Beim Kochen mit Wasser, Ammoniak und verdünnter Natronlauge verändert es sich kaum.

Imino-dibenzamid-Nickel wurde in analoger Weise dargestellt.

0.3063 g Sbst.: 0.0448 g NiO. — 0.100 g Sbst.: 10.40 ccm N (22°, 748 mm).

$(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_2)_2\text{Ni}$ . Ber. Ni 11.62, N 11.13.

Gef. » 11.50, » 11.60.

Das Salz zeichnet sich durch prächtige, hellgelbe Farbe aus, sowie durch große Beständigkeit; in Pyridin löst es sich leicht mit rötlich-gelber Farbe. Auch ein Kobaltsalz konnte dargestellt werden; es fällt als gelber, krystallinischer Stoff aus beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Imids mit Kobaltacetat-Lösung.

### 514. Adolf Sonn: Die Konstitution des Naringenins.

#### Phloroglucin-ester von Phenol-carbonsäuren.]

[Aus dem Chem. Institut der Universität Königsberg in Pr.]

(Eingegangen am 5. Dezember 1913.)

Bei der Hydrolyse der Glykoside Phloridzin, Hesperidin, Naringin u. a. mit verdünnten Säuren erhält man neben den leicht löslichen Zuckern schwer lösliche Verbindungen, die beim Kochen mit Kalilauge weiter in Phloroglucin und eine Phenol-carbonsäure gespalten werden. So zerfällt Naringin in Rhamnose und Naringenin, das durch Kalilauge zerlegt wird in Phloroglucin und *p*-Cumar-säure.

Nach Will<sup>1)</sup> sollten nun die beiden Komponenten im Naringenin esterartig miteinander verbunden sein. Für das Phloretin, das

<sup>1)</sup> B. 18, 1322 [1885]; 20, 297 [1887].