

worfen und zwar das Präparat aus Guajacol unter vermindertem, das aus Anisol unter gewöhnlichem Druck. Das Produkt aus dem ersteren bestand nur aus Acetyl-guajacol, das letztere nur aus unverändertem Anisol. In keinem der beiden Fälle konnte eine irgend merkliche Menge eines Ketons beobachtet werden.

## 215. Wilhelm Traube: Zur Kenntnis der alkalischen Kupferoxyd-Lösungen und der Kupferoxyd-Ammin-Cellulose-Lösungen (II.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. April 1922.)

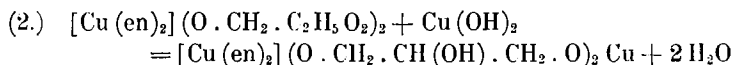
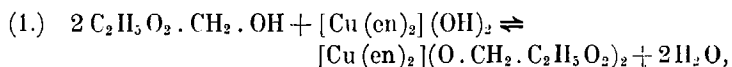
In einer kürzlich erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß eine Lösung von Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd,  $[\text{Cu(en)}_2](\text{OH})_2$  — hergestellt durch Auflösen der berechneten<sup>2)</sup> Menge Kupferhydroxyd in wäßrigem Äthylendiamin — mit Polyhydroxylverbindungen, wie Glycerin, Mannit, Rohrzucker u. a. m. unter Alkoholat-Bildung reagiert. Die so dargestellten Lösungen derartiger Alkoholate sind, wie ferner gezeigt wurde, imstande, ihrerseits weitere Mengen Kupferhydroxyd aufzulösen; sie verhalten sich hiernach also wie die mit Kalium- bzw. Natriumhydroxyd versetzten wäßrigen Lösungen der gleichen Polyhydroxylverbindungen, die zweifellos auch Alkoholat-Lösungen darstellen, und die, wie schon lange bekannt ist, die Fähigkeit besitzen, Kupferhydroxyd in Lösung überzuführen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 54, 3220 [1921].

<sup>2)</sup> Eine derartige Lösung ist dann mit Kupferhydroxyd gesättigt und enthält andererseits außer der obigen Kupferbase freies Äthylendiamin nicht oder nur in ganz verschwindender Menge (B 44, 3319 [1911]).

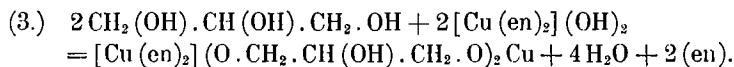
<sup>3)</sup> Das Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd verhält sich in jeder Hinsicht wie eine starke Base. Sein molekulares Leitvermögen in wäßriger Lösung entspricht nach Versuchen, die Hr. Kurt Richter im hiesigen Institut ausführte, etwa demjenigen des Bariumhydroxydes. Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd bildet ferner gut charakterisierte Salze auch mit ganz schwachen Säuren und mit Pseudosäuren, so daß es nicht auffallen kann, daß es gleich anderen starken Basen auch zur Bildung alkoholat-artiger Verbindungen in wäßriger Lösung befähigt ist. Es sei in diesem Zusammenhange erwähnt, daß auch Basen wie Tetraäthylammoniumhydroxyd mit Polyhydroxylverbindungen offenbar unter Bildung alkoholat-artiger Körper zu reagieren vermögen. Versetzt man z. B. eine wäßrige Glycerin-Lösung mit dem für sich kein Kupferhydroxyd

Für das Glycerin wurden die oben erwähnten Reaktionen im Sinne der beiden Gleichungen:



formuliert.

Es wurde damals die Möglichkeit nicht diskutiert, daß das nach Gleichung (2.) entstehende Endprodukt — in größerem oder geringerem Betrage — aus Glycerin und der Kupferbase auch unmittelbar entstehen könnte nach der Gleichung:



Bei einem derartigen Reaktionsverlauf müßte das zweifellos primär entstehende Kupfer-äthylendiamin-glycerat einem Teil der Kupferbase eine gewisse Menge Kupferhydroxyd entreißen, um es an seine noch freien Hydroxylgruppen zu binden, wobei denn natürlich freies Äthylendiamin entstehen würde. Bei der weiteren Verfolgung des Gegenstandes hat sich nun gezeigt, daß die Einwirkung des Glycerins auf das Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd zu einem sehr erheblichen Teil, tatsächlich im Sinne der Gleichung (3.), d. h. unter Rückbildung freien Äthylendiamins erfolgt.

Eine in äquimolekularem Verhältnis mit Glycerin versetzte Lösung von Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd verhält sich, wie festgestellt werden konnte, wie eine Lösung, in der freies Diamin enthalten ist. Ihre früher festgestellte Fähigkeit, Kupferhydroxyd aufzulösen, kann auf Grund dieser Tatsache natürlich ebensogut erklärt werden, wie mit der früher gemachten Annahme, daß in der Lösung eine nach Gleichung (2.) erfolgende Reaktion

---

lösenden Tetraäthyl-ammoniumhydroxyd, so löst sich Kupferhydroxyd in einer solchen Flüssigkeit genau so wie in einer mit Kali- oder Natronlauge versetzten Glycerin-Lösung. Wie im letzteren Falle zunächst ein Alkaliglycerat entsteht, ist für die Interpretation des ersten Versuches die primäre Bildung eines Tetraäthylammonium-glycerates anzunehmen. Daß zwischen Tetraäthyl-ammoniumhydroxyd und Polyhydroxylverbindungen eine Salz- bzw. Alkoholat-Bildung eintritt, geht auch daraus hervor, daß schwer lösliche Polyhydroxylverbindungen, wie z. B. Mannit, von Tetraäthyl-ammoniumhydroxyd in derselben Weise wie von Alkalilaugen spielend aufgenommen werden. Das gleiche Verhalten dem Mannit gegenüber zeigt, wie schon in der ersten Abhandlung mitgeteilt wurde, auch Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd.

stattfindet. Die mit Glycerin versetzte Lösung der Kupferbase ist aber auch fähig, andere Metallhydroxyde bzw. -oxyde, wie z. B. Silberoxyd, aufzulösen. Die Beweiskraft dieser letzteren Tatsache liegt darin, daß, wie vorher festgestellt wurde, wäßrige Glycerin-Lösung unter sonst gleichen Versuchsbedingungen kein Silberoxyd aufnimmt, und daß nur eine sehr kleine Menge des letzteren in Lösung geht, wenn man es mit einer Lösung von Kupferäthylendiamin-hydroxyd allein behandelt. Die Löslichkeit des Silberoxyds wird aber auf den etwa 9—10-fachen Betrag erhöht, wenn der Lösung der Kupferbase vorher Glycerin zugefügt wurde, eine Tatsache, die nur mit der Annahme der Existenz freien Äthylendiamins in der fraglichen Lösung ihre Erklärung findet. Denn Äthylendiamin für sich löst, wie früher gefunden wurde<sup>1)</sup>, Silberoxyd in reichlicher Menge auf, zum Unterschiede von, wie eben erwähnt wurde, Kupferäthylendiamin einerseits und Glycerin in wäßriger Lösung andererseits, die dies nicht tun.

Je 8 g einer etwa 18-proz. Lösung von Kupferäthylendiamin-hydroxyd — die eine der Lösungen nach Zusatz von 0.6 g Glycerin (ca. 1 Mol.-Gew. auf 1 Mol.-Gew. der Kupferbase), die andere ohne diesen Zusatz — wurden mit frisch gefälltem überschüssigem, noch etwas feuchtem Silberoxyd unter öfterem Umschütteln etwa 30 Min. in Berührung gelassen und dann von nicht gelöstem Metalloxyd abfiltriert. 5.3091 g des glycerin-haltigen Filtrates gaben beim Versetzen mit Salzsäure 0.1194 g AgCl, 5.2909 g des anderen Filtrates nur 0.0114 g AgCl. Die glycerin-haltige Lösung hatte also 1.7% Silber aufgenommen, die glycerin-freie nur 0.16%. In einer zweiten Versuchsreihe, bei der 2 wie oben bereitete Lösungen etwas höherer Konzentration mit Silberoxyd 5 Min. geschüttelt wurden, gingen in der glycerin-haltigen Lösung 1.94% Silber, in der anderen nur 0.23% in Lösung.

Man kann aus den Ergebnissen dieser Versuche berechnen, wieviel Äthylendiamin bei der Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Glycerin auf etwa 1 Mol.-Gew. der Kupferbase frei geworden ist. Von der in Lösung gegangenen Menge Silber muß zunächst die Menge in Abzug gebracht werden, die die Lösung auch ohne Zusatz des Glycerins aufgenommen hätte. Es bleiben dann z. B. beim ersten Versuche 0.0813 g Ag übrig. Da die entstehende Silberbase die Zusammensetzung  $[\text{Ag}(\text{en})_2]\text{OH}$  besitzt — es sind 6 Mol. Äthylendiamin nötig<sup>1)</sup>, um 1 Mol.  $\text{Ag}_2\text{O}$  zu lösen —, so ergibt sich, daß 0.135 g Diamin dazu gebraucht wurden. Die angewendeten 5.3091 g der Lösung enthielten in Gestalt der Kupferbase etwa 0.53 g Diamin. Wenn hiervon 0.135 g bei der Reaktion in Freiheit gesetzt werden, so entspricht das annähernd 25%.

<sup>1)</sup> B. 44, 3324 [1911].

Hieraus folgt, daß die Reaktion zwischen Glycerin und dem Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd bei den gegebenen Konzentrationsverhältnissen in sehr erheblichen Betrage im Sinne der Gleichung (3.) verläuft.

Es gelang weiterhin auch die Verbindung in festem Zustande und annähernd rein zu gewinnen, die gemäß der obigen Gleichung (3.) sich bildet.

15 g einer etwa 18-proz. Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd-Lösung (1 Mol.-Gew.) werden mit 2,28 g Glycerin (ca. 2 Mol.-Gew.) versetzt und die Lösung ins Vakuum über Schwefelsäure gebracht. Je nach der Außentemperatur nimmt die allmählich sich konzentrierende Flüssigkeit nach einem, zwei oder mehr Tagen eine breiartige Konsistenz an. Sobald eine Probe derselben auf Ton gebracht, innerhalb nicht zu langer Zeit auf dem letzteren ein trocknes blaues Pulver hinterläßt, unterbricht man den Versuch, gibt den gesamten Rückstand in dünner Schicht auf eine Tonplatte und beläßt diese im Exsiccator über Chlorcalcium, bis das zurückbleibende Pulver völlig trocken erscheint. Die durch Umkrystallisieren nicht weiter zu reinigende Substanz zeigt eine hellblau-violette Farbe, die nach Verlauf einiger Tage ins Grünliche umschlägt, — wahrscheinlich infolge eintretender Zersetzung. Die frisch dargestellte, lufttrockne Substanz löst sich beim Zusammenbringen mit wenig Wasser in diesem mit dunkelblau-violetter Farbe zunächst klar auf. Die Lösung trübt sich aber bald durch Ausfallen von Kupferhydroxyd, was bei der Natur des Körpers als eines Alkoholates leicht verständlich ist.

Die von der Substanz ausgeführten Analysen lassen erkennen, daß es sich nicht um ein einfaches Glycerat, wie es in der Gleichung (1.) formuliert ist, handelt, sondern um eine Kupferverbindung eines solchen und zwar von der Zusammensetzung, wie sie in den Gleichungen (2.) und (3.) angenommen ist. Die Verbindung wäre hiernach als Cupri-äthylendiamin-cupri-glycerat zu bezeichnen. Man kann ihr statt der oben gebrauchten auch die Formel  $[\text{Cu}(\text{en})_2][(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O})_2 \text{Cu}]$  zuerteilen, nach der sie aus zwei verschiedenen kupferhaltigen Komplexen zusammengesetzt erscheint.

Die Analysen von drei zu verschiedenen Zeiten dargestellten Präparaten ergaben folgende Werte:

I. 0.1559 g Sbst.: 0.1384 g  $\text{CO}_2$ , 0.0873 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1561 g Sbst.: 14 ccm N (20°, 758 mm). — 0.1373 g Sbst.: 0.0387 g Cu (elektrolytisch). — II. 0.1589 g Sbst.: 0.1386 g  $\text{CO}_2$ , 0.0896 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1451 g Sbst.: 13 ccm N (20°, 771 mm). — 0.1926 g Sbst.: 0.0554 g Cu. — III. 0.1478 g Sbst.: 0.1263 g  $\text{CO}_2$ , 0.0850 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1521 g Sbst.: 14.25 ccm N (17°, 746 mm). — 0.1652 g Sbst.: 0.0475 g Cu.

$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cu}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. C 24.08,

H 7.27,

N 11.20,

Gef. » 24.22, 23.80, 23.31, » 6.44, 6.31, 6.27, » 10.67, 10.42, 10.24,

Ber. Cu 25.45.

Gef. » 28.19, 28.75, 28.75.

Die Zahlen weichen, wie ersichtlich ist, von den berechneten, namentlich für Kupfer, nicht unerheblich ab, doch spricht die Tatsache, daß Präparate einer Reihe verschiedener Darstellungen annähernd die gleichen Werte lieferten, für das Vorliegen einer bestimmten Verbindung, die nach den gefundenen Verhältniszahlen von  $C:N:Cu = 10:3.6:2.2$  bzw.  $= 10:3.7:2.3$  bzw.  $= 10:3.9:2.3$ , nur das obige Cupri-äthylendiamin-cupri-glycerat (berechnet  $C:N:Cu = 10:4:2$ ) sein kann; denn in dem einfachen Cupri-äthylendiamin-glycerat selbst ist das Verhältnis  $C:N:Cu = 10:4:1$ . Vielleicht ist in den nach den obigen Angaben dargestellten Präparaten der Verbindung  $C_{10}H_{28}O_8N_4Cu_2$  noch eine gewisse Menge einer kupfer-reicheren Verbindung beigemengt. Hinsichtlich der Entstehung der in Rede stehenden Verbindung sei noch Folgendes hervorgehoben: Wenn man, wie oben beschrieben, Lösungen eindunstet, die die Kupferbase und Glycerin im Molekularverhältnis von 1:2 enthalten, bis der Niederschlag, von dem oben die Rede war, entstanden ist, so erhält man durch Zusatz von etwas Wasser zum Reaktionsgemisch wieder eine völlig klare Lösung. Die Analysen, die von derselben ausgeführt wurden, ergaben nun folgendes Resultat:

1.0879 g der Lösung gaben bei der Stickstoff-Bestimmung nach Dumas 55.60 ccn N (22.5°, 760 mm). — 1.7832 g Sbst.: 0.1181 g Cu (elektrolytisch). Gef. N 5.79, Cu 6.62.

Hieraus geht hervor, daß das Verhältnis von  $Cu:N$  in der Lösung wie 1:4 war, d.h. daß es genau das gleiche geblieben ist wie bei Beginn des Versuches resp. wie es der Zusammensetzung der Kupferbase  $[Cu(en)_2](OH)_2$  entspricht. Jedenfalls verflüchtigt sich aus der Flüssigkeit bis zu der Ausscheidung des Glycerat-Niederschlages kein Äthylendiamin. Da nun den Analysen zufolge das ausgeschiedene Glycerat Kupfer und Stickstoff im Verhältnis von 2.2:3.6 bzw. 2.3:3.7 bzw. 2.3:3.9 enthält, so ergibt sich, daß die Lösung in dem Moment, in dem sich aus ihr das Cupri-äthylendiamin-cupri-glycerat ausscheidet, freies Äthylendiamin enthält -- eine Tatsache, auf die ja auch die obigen Versuche mit Silberoxyd hinweisen. Trotzdem die miteinander reagierenden Verbindungen -- Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd und Glycerin -- in dem durch die Gleichung (1.) ausgedrückten Molekularverhältnis zusammengebracht wurden, so daß sich eigentlich einfaches Cupri-äthylendiamin-glycerat hätte bilden sollen, entsteht nach Gleichung (3.) die Cupri-Verbindung eines solchen, unter gleichzeitiger Zersetzung eines Teiles der freien Kupferbase.

Die sonst noch sich bietende Annahme, daß die obige Verbindung  $C_{10}H_{28}O_6N_4Cu_2$  etwa auf 2 Mol.-Gew. Glycerin die Elemente von zwei Mol.-Gew. einer Base  $[Cu(en)](OH)_2$ , letztere bestehend aus je einem Mol. Kupferhydrat und Äthylendiamin, enthalten könnte, ist auszuschließen. Einmal, da dann keinerlei Analogie mehr bestände zwischen den mit Hilfe von Kalium- bzw. Natrium- bzw. Tetraäthylammonium-glycerat und den mit Hilfe von Kupfer-äthylendiamin-glycerat hergestellten alkalischen Kupferlösungen und sodann, weil nach den sonst bei der Bildung von Kupfer-äthylendiamin-Komplexen gemachten Erfahrungen die Annahme nicht wohl zulässig ist, daß in wäßriger Lösung neben genügend freiem Äthylendiamin ein Komplexsalz sich bilden könnte, das im Komplex auf 1 Kupferatom nur 1 Mol. Diamin enthielte. Unter derartigen Versuchsbedingungen entstehen immer Komplexe, die auf 1 Kupferatom 2 Diamin-Moleküle enthalten.

Das Cupri-äthylendiamin-cupri-glycerat wurde einmal in reinerer Form erhalten, als die oben für seine Darstellung gegebene Vorschrift etwas abgeändert wurde. Während man sonst gemäß Gleichung (1) auf 2 Mol.-Gew. Glycerin genau 2 Mol.-Gew. Äthylendiamin mit 1 Mol.-Gew. Kupferhydroxyd sättigte zur Gewinnung von 1 Mol.-Gew.  $[Cu(en)_2](OH)_2$ , löste man dieses Mal etwas weniger Kupferhydrat — nur etwa 90% der berechneten Menge — im Äthylendiamin auf, so daß die Reaktionsflüssigkeit von vornherein etwas freies Diamin enthielt. Das beim Einengen dieser Lösung sich ausscheidende Produkt gab bei der Analyse folgende Werte:

0.1382 g Sbst.: 0.1218 g  $CO_2$ , 0.0809 g  $H_2O$ . — 0.1424 g Sbst.: 13.8 ccm N (22°, 764 mm). — 0.1742 g Sbst.: 0.0466 g Cu.

$C_{10}H_{28}O_6N_4Cu_2 + 4H_2O$ . Ber. C 24.03, H 7.27, N 11.20, Cu 25.45.

Gef. » 21.01, » 6.55, » 11.07, » 26.75.

Verhältnis: C:N:Cu = 10:4:2.1 (Ber. 10:4:2).

Wenn nach den vorstehend mitgeteilten Versuchsergebnissen jetzt ein bestimmter Verlauf der Reaktion zwischen Cupri-äthylendiamin-hydroxyd und Glycerin in wäßriger Lösung festgestellt ist, so darf man dieses bei Verwendung einer einfacher zusammengesetzten Polyhydroxylverbindung gewonnene Ergebnis wohl heranziehen zur Deutung der Reaktionen, welche zwischen Polyhydroxylverbindungen im allgemeinen, also auch — was am meisten interessiert — zwischen Cellulose und Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd und den analogen Kupferbasen sich abspielen.

In der ersten Mitteilung war gezeigt worden, daß eine Kupferoxyd-äthylendiamin-cellulose-Lösung die Fähigkeit besitzt, weiteres Kupferhydrat aufzulösen. Dies ist nunmehr in der Weise zu interpretieren, daß beim Zusammenbringen auch der Cellulose mit der Kupferbase nicht allein eine einfache alkohol-artige Verbindung

entsteht, sondern daß mindestens ein Teil dieser letzteren so gleich weiteres Kupferhydroxyd bindet, das sie dem zunächst nicht reagierenden Teile des Kupfer-äthylendiamin-hydroxyds entzieht unter Rückbildung freien Äthylendiamins. Dieses letztere ist es dann, welches die Auflösung weiteren Kupferhydroxydes herbeizuführen vermag.

Was die Auflösung der Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak, in der sogenannten Schweizerischen Lösung, anbelangt, so ist die in der ersten Mitteilung gegebene Erklärung nach den neuen Erfahrungen in entsprechender Weise zu ergänzen. Auch hier entsteht nicht nur ein Cupri-tetrammin-Alkoholat, sondern alsbald auch die Cupri-Verbindung eines solchen<sup>1)</sup>. Hierdurch verschwindet — und zwar offenbar in noch größerem Betrage, als nach der früher gegebenen Erklärung anzunehmen war — das mit Ammoniak im Gleichgewicht stehende Kupfer-tetrammin-hydroxyd aus der Lösung und kann sich bei Zugabe von Kupferhydroxyd von neuem bilden, so daß aus einer zunächst nur geringe Mengen Kupfer enthaltenden Lösung schließlich nicht nur an Kupfer, sondern auch an Cellulose reiche Lösungen gewonnen werden können.

Der neu erreichte Einblick in die zwischen Polyhydroxylverbindungen und Kupfer-ammin-hydroxyden sich abspielende Reaktion läßt jetzt auch erkennen, daß die Kupferbasen mit den Polyhydroxylverbindungen anders reagieren als die analogen von anderen Metallen sich ableitenden Ammin-hydroxyde. Von den Elementen, die mit Ammoniak und dessen Substitutionsprodukten komplexe Kationen zu bilden vermögen, außer Kupfer vornehmlich Silber, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, kommt nur dem Kupfer außerdem die Eigenschaft zu, als Hydroxyd bei Gegenwart starker Basen von Polyhydroxylverbindungen gelöst zu werden, d. h. mit derartigen Verbindungen in wäßriger Lösung Komplexe zu bilden, in denen es als solches von den Hydroxylgruppen dieser Körper direkt fixiert wird.

Wenn daher die von den anderen Metallhydroxyden sich ableitenden Basen mit Polyhydroxylverbindungen zusammentreffen, so werden sich zwar wohl auch — vorläufige Versuche scheinen dafür zu sprechen — Alkoholate dieser stickstoff-haltigen Basen bilden. Die Reaktion wird aber dabei stehen bleiben müssen,

---

<sup>1)</sup> In analoger Weise abzuändern bezw. zu ergänzen sind natürlich auch die Deutungen, die in der früheren Abhandlung für die Fällbarkeit der Cellulose aus Schweizerischer Lösung durch Glycerin und für die Unlöslichkeit von Cellulose in einer Glycerin enthaltenden Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd-Lösung gegeben wurden.

während die entstehenden Kupfer-ammin-alkoholate nach den oben mitgeteilten Versuchsergebnissen mit den Kupfer-ammin-hydroxyden weiter in Reaktion zu treten vermögen, indem sie letzteren Kupfer entreißen, das nun in anderer Weise wie das schon im Molekül befindliche Kupfer gebunden wird. Die vom Kupfer sich ableitenden Basen sind also als einzige der Metall-ammin-hydroxyde imstande, die Moleküle der Polyhydroxylverbindungen an zwei Stellen anzugreifen; und dies dürfte wohl der Grund sein dafür, daß die Kupferbasen mit Cellulose in spezifischer Weise reagieren bezw. daß sie allein imstande sind, Cellulose in eine lösliche Verbindung überzuführen. Hierbei muß es dahingestellt bleiben, ob das, was in Lösung geht, bezw. die lösliche Kupferverbindung bildet, unveränderte Cellulose, Hydrocellulose oder ein Depolymerisations- oder ein Abbauprodukt der Cellulose ist. Es handelt sich jedenfalls um eine Polyhydroxylverbindung, die mit den Kupferbasen kaum anders reagieren wird, als es die einfacheren Vertreter dieser Körperklasse tun. Die fraglichen Cellulose-Lösungen dürften jedenfalls eine Verbindung vom Typus des obigen Cupri-äthylendiamin-cupri-glycerates enthalten<sup>1)</sup>.

Eine Unstimmigkeit schien hier allerdings noch zu bestehen: In den Lehrbüchern der analytischen Chemie findet sich die Angabe, daß durch die Gegenwart von Glycerin die Fällung des Kobalts als Hydroxydul aus seinen Salzen durch Alkali in ähnlicher Weise verhindert wird, wie diejenige des Kupferhydroxyds aus Kupfersalz-Lösungen. Hiernach hätte man erwarten müssen, daß die Kobalt-ammin-hydroxyde sich den Polyhydroxylverbindungen gegenüber in genau der gleichen Weise verhalten würden wie die Kupfer-ammin-hydroxyde. Das Verhalten des Kobaltohydroxyds zu alkalischer Glycerin-Lösung, wie es die

<sup>1)</sup> Wird Cellulose gleichzeitig mit Alkali und mit Kupferhydroxyd in Berührung gebracht, so kann man beobachten, daß die zunächst sich bildende Alkali-Cellulose reichliche Mengen Kupferhydrat aufnimmt. Arbeitet man mit etwa 15-proz. Natronlauge, so lösen sich geringe Mengen Kupferhydrat in derselben auf; doch wird dieser Lösung das Kupfer alsbald durch die Natron-Cellulose entzogen, in dem diese letztere sich gleichmäßig blau zu färben beginnt. Blieb Watte oder Filtrierpapier mehrere Tage mit überschüssiger Lauge und Kupferhydroxyd in Berührung, und sorgte man für öfteres Durchschütteln des Gemisches, so wurden tief blau gefärbte Präparate einer Kupfer-Natron-Cellulose erhalten, die, nachdem das mechanisch anhaftende Kupferhydrat durch Waschen mit hinreichend konzentrierter Alkalilauge entfernt worden war, nach dem Trocknen im Exsiccator neben einem Natriumgehalt von 7.93 % einen Kupfergehalt von 11.39 % aufwiesen.



Lehrbücher registrieren, ist aber nur scheinbar das gleiche wie dasjenige des Kupferhydroxyds. Die blaue Flüssigkeit, die man beim Versetzen von glycerin-haltigen Kobaltsalz-Lösungen mit Laugen erhält, enthält nach den Untersuchungen von Thubandt<sup>1)</sup> das Kobaltoxydul nicht als Glycerat, sondern lediglich als Kolloid; dasselbe wird durch Schütteln mit Bariumsulfat aus der Lösung vollständig ausgeflockt. Die mit Hilfe von Glycerin hergestellten alkalischen Kupferlösungen werden dagegen beim Behandeln mit Bariumsulfat nicht verändert; sie enthalten eben, wie aus den Untersuchungen Bullnheims<sup>2)</sup> hervorgeht, ein gut charakterisiertes isolierbares Kupfer-alkali-glycerat. Daß sich analoge Kobalt-alkali-glycerate, falls sie überhaupt existieren sollten, unter Versuchsbedingungen jedenfalls nicht bilden, unter denen die Kupfer-alkali-glycerate ohne weiteres entstehen, geht aus folgendem Versuch hervor.

Aus 5 ccm einer 9-proz. Lösung krystallisierten Kobaltsulfates (1 Mol.-Gew.) wurden durch 5 ccm 9-proz. Natronlauge (ca. 6 Mol.-Gew.) alles Kobalt als Hydroxydul gefällt. Als der Flüssigkeit unmittelbar darauf 0.4 g Glycerin (2–3 Mol.-Gew.) zugesetzt wurden, löste sich keine Spur des Metallhydroxydes auf. Wurde der Versuch unter Einhaltung derselben Molekularverhältnisse mit Kupfersulfat ausgeführt, so löste sich das ausgeschiedene Kupferhydroxyd nach Zusatz des Glycerins restlos und schnell in der alkalischen Flüssigkeit auf unter Bildung eben des isolierbaren Kupfer-alkali-glycerates.

Eine vollkommene Bestätigung der Resultate, die bei der Untersuchung der Einwirkung von Kupfer-ammin-hydroxyden auf Polyhydroxyverbindungen erhalten wurden, ergab das Studium der Einwirkung der gleichen Kupfer-ammin-hydroxyde auf Biuret bezw. die Untersuchung der alkalischen Kupferlösungen, die sich mit Hilfe von Biuret darstellen lassen.

Biuret zeigt, ähnlich wie Glycerin und analoge Verbindungen, nur schwach saure Eigenschaften. Es bildet zwar, wie Schiff<sup>3)</sup> zeigte, mit den Alkalien Salze, die den Alkaliglyceraten an die Seite gestellt werden können; aber es vermag, wenn es sich in wäßriger Lösung befindet, ebensowenig wie das Glycerin, für sich allein Kupferhydroxyd aufzulösen. Alkalische Biuret-Lösungen nehmen aber bekanntlich, ebenso wie alkalische Glycerin-Lösungen Kupferhydroxyd auf. Aus der entstehenden rot-violetten Lösung isolierte Schiff, als er den Versuch unter Verwendung von Kalihydrat anstellte, das Kupfer-kalium-Salz des Biurets von der Zusammensetzung  $(C_2O_2N_3H_3)_2CuK_2$  bezw.  $[(C_2O_2N_3H_3)_2Cu]K_2$ .

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 45, 371 [1905].

<sup>2)</sup> B. 31, 1453 [1898]. <sup>3)</sup> B. 29, 298 [1896].

Dieses Salz stellt nach seiner Entstehung und Zusammensetzung gewissermaßen ein Analogon des Bullinheimerschen Kupfer-natrium-glycerates  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Cu}]\text{Na}$  dar.

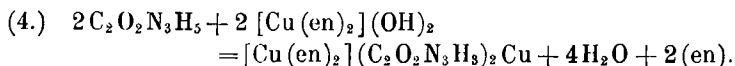
Versetzt man nun Biuret (2 Mol.-Gew.) mit einer Lösung von Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd (1 Mol.-Gew.) — hergestellt durch Sättigen einer 10-proz. Äthylendiamin-Lösung mit Kupferhydroxyd — so ist die entstehende violett-rot gefärbte Flüssigkeit, ebenso wie die mit Glycerin versetzte Lösung des Cupri-äthylendiamin-hydroxyds imstande, weitere erhebliche Mengen Kupferhydroxyd aufzunehmen. Gleichgültig aber, ob man die ursprünglich dargestellte, Kupferhydrat und Biuret im Verhältnis von 1:2 Mol.-Gew. enthaltende Lösung nimmt oder die noch weiter mit Kupfer gesättigte Lösung: auf Zusatz von Alkohol krystallisiert in beiden Fällen die gleiche rot-violett gefärbte Verbindung aus, der der Analyse zufolge die Formel  $(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2\text{Cu}[\text{Cu}(\text{en})_2]$  bzw.  $[\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2\text{Cu}][\text{Cu}(\text{en})_2]$  zukommt. Die Verbindung unterscheidet sich, wie man sieht, von dem Schiffischen Kupfer-kaliumbiuret nur dadurch, daß die beiden Kaliumatome durch den Rest der zweiwertigen Base  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{OH})_2$  ersetzt sind. Die neue Verbindung ist, mit der Farbe des Permanganats, in Wasser sehr leicht löslich und wird aus solcher Lösung durch Alkohol in flachen, stark glänzenden Nadeln ausgeschieden, die nach dem Trocknen fast genau das Aussehen von Helianthin-Krystallen zeigen. Der Schmelzpunkt und gleichzeitig Zersetzungspunkt der Verbindung liegt bei  $198^\circ$ . Bei Anwendung von 2.5 g Biuret und ca. 30 ccm einer mit Kupferhydroxyd gesättigten 10-proz. Äthylendiamin-Lösung erhält man durch Fällern mit Alkohol etwa 1.5–2 g der neuen Verbindung.

0.1745 g Sbst.: 0.1309 g  $\text{CO}_2$ , 0.0809 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1533 g Sbst.: 11.1 ccm N ( $17^\circ$ , 748 mm). — 0.2185 g Sbst.: 0.0596 g Cu.

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_{10}\text{Cu}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 20.54, H 5.18, N 29.97, Cu 27.20.

Gef. » 20.46, » 5.19, » 30.64, » 27.28.

Die Entstehung der Verbindung aus Biuret und überschüssigem Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd muß durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Wie bei der Interpretation der analogen, mit Glycerin ausgeführten Versuche muß man auch hier annehmen, daß in einer ersten Phase das Cupri-äthylendiamin-Salz des Biurets entsteht, und daß dieses dann in einer zweiten Phase dem nicht in Reaktion getretenen Teile der Kupferbase Kupferhydroxyd entzieht,

um es in der Weise komplex zu binden, wie es für die roten Salze vom Typus des Kupfer-kalium-biurets charakteristisch ist. Das infolgedessen frei werdende Äthylendiamin verleiht dann der Flüssigkeit die Eigenschaft, neues Kupferhydroxyd aufnehmen zu können. Dieser Reaktionsverlauf geht klar aus der Tatsache hervor, daß die neue Biuret-Verbindung auch aus Lösungen erhalten wird, die die reagierenden Verbindungen in dem molekularen Verhältnis enthält, wie es die obige Darstellungsvorschrift zum Ausdruck bringt. Man hätte unter diesen Umständen erwarten können, daß die Reaktion bei der einfachen Salzbildung d. h. bei der Bildung eines dem bekannten Kalium-biuret analogen Kupfer-äthylendiamin-biurets stehen bleiben würde. Die Reaktion geht aber weiter und führt zur Bildung der Cupri-Verbindung, dieses Kupfer-äthylendiamin-biurets. Die rot-violette Farbe der sich bildenden Verbindung schließt hier von vornherein die Annahme aus, daß die beiden Kupferatome gleichartig im Molekül gebunden sind, daß also die Verbindung etwa  $(C_2O_2N_3H_3)_2 [Cu(en)]_2$  bzw.  $C_4O_4N_6H_6 [Cu(en)]$  zu formulieren wäre. Sie müßte dann auf zwei Biuret-Reste zwei Komplexe enthalten, die ihrerseits aus je einem Kupferatom und nur einem Äthylendiamin-Molekül beständen. Die charakteristisch rot-violette Farbe weist aber unzweifelhaft darauf hin, daß das eine Kupferatom der Verbindung in gleicher Weise gebunden ist wie im Kupfer-kalium-biuret, d. h. daß es wie in diesem letzteren direkt an Stelle von Wasserstoffatomen des Biurets getreten ist. Zum Unterschiede hiervon ist das zweite Kupferatom der neuen Biuretverbindung Bestandteil des  $[Cu(en)_2]$ -Komplexes, der seinerseits durch Salzbindung mit den Biuret-Molekülen verknüpft ist.

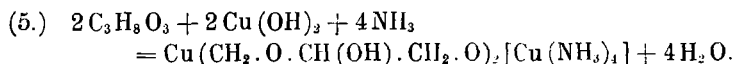
Das Cupri-äthylendiamin-cupri-biuret kann auch in einer an Krystallwasser reicheren Modifikation erhalten werden. Bringt man eine konzentrierte Lösung der Verbindung — etwa 1.5 g derselben in 4.5 ccm Wasser gelöst — ins Vakuum über Schwefelsäure, so scheiden sich aus der sich abkühlenden Lösung alsbald große rhombische violett-blaue Tafeln aus, die im durchfallenden Lichte einen roten Schein zeigen. Diese Krystalle enthalten 7 Moleküle Wasser, von denen 6 im Vakuum über Schwefelsäure allmählich entweichen. Das zurückbleibende Salz zeigt wieder rot-violette Farbe und besitzt die Zusammensetzung  $C_8O_4N_{10}H_{22}Cu_2 + H_2O$ .

Wie durch  $[Cu(en)_2]$  kann das Kalium des Schiffschens Kalium-kupfer-biurets auch durch Reste anderer zusammengesetzter Basen vertreten sein; resp. es kann die sogenannte Biuret-Reaktion auch in der Form ausgeführt werden, daß man an Stelle der sonst verwendeten Alkalilaugen die Lösungen von starken organischen Basen, wie z. B. Tetraäthyl-ammoniumhydroxyd, gebraucht. Letztere Base, in etwa 10-proz. wäßriger Lösung

verwendet, löst, wie oben schon erwähnt wurde, kein Kupferhydroxyd auf; fügt man der Lösung indessen Biuret hinzu, so erfolgt Auflösung sowohl des Metallhydroxydes wie des Biurets zu einer Lösung von fast rein roter Farbe. Ein ähnliches Verhalten zeigt Guanidin, welches nach den kürzlich veröffentlichten interessanten Untersuchungen von W. Marckwald und Struwe<sup>1)</sup> in wäßriger Lösung als Ammonium- also Guanidonium-hydroxyd enthalten ist. Während eine wäßrige Guanidin-Lösung nur wenig Kupferhydroxyd und zwar mit blauer Farbe zu lösen vermag, löst es bei Gegenwart von Biuret reichliche Mengen davon zu einer kirschrot gefärbten Flüssigkeit auf. Bei allen diesen letzteren Reaktionen kann das Biuret durch andere die sogenannte Biuret-Reaktion gebende Körper vertreten werden. So löst sich z. B. in einer mit Tetraäthyl-ammoniumhydroxyd versetzten Gelatine-Lösung Kupferhydroxyd ebenfalls mit charakteristischer rot-violetter Farbe auf.

Zur Ergänzung der in der ersten Abhandlung beschriebenen Versuche über das Verhalten des Kupferhydroxyds zu glycerin-haltigen Ammoniak-Lösungen sei hier noch Folgendes mitgeteilt: Es war damals berichtet worden, daß zur Lösung einer bestimmten Menge Kupferhydroxyd ein umso kleineres Volumen einer Ammoniak-Lösung erforderlich war, wenn der Ammoniak-Flüssigkeit Glycerin zugesetzt und dessen Menge immer weiter gesteigert wurde.

Eine Lösung von 20-proz. Ammoniak nimmt nur wenig Kupferhydroxyd auf -- auf ca. 55 Mol. Ammoniak nur 1 Mol.; schüttelte man aber 15 g 20-proz. Ammoniak, nachdem man ihm 8.12 g Glycerin (d. h. etwa 1 Mol.-Gew. auf 2 Mol.-Gew. Ammoniak) zugesetzt hatte, mit Kupferhydroxyd 30 Min., so enthielten 15315 g der Lösung nach einer elektrolytischen Bestimmung 0.2495 g Cu, d. h. in der Lösung war das Verhältnis  $\text{Cu}:\text{NH}_3 = 1:2.49$  geworden. Das sich hier in Lösung bildende Cupri-ammin-glycerat dürfte in Analogie mit den bekannten Cupri-ammin-Salzen der Säuren, wahrscheinlich das Cupri-tetrammin-glycerat sein, das dann noch weiter Kupfer an seinen Hydroxylgruppen komplex gebunden enthält. Der Vorgang dürfte in seinem Endzustand etwa durch folgende Gleichung zu interpretieren sein:



Methylamin-Lösung nimmt Kupferhydroxyd noch weniger als Ammoniak auf, so daß in einer durch Schütteln mit Kupferhydroxyd gesättigten 22.2-proz. Methylamin-Lösung der Kupfergehalt kein höherer als

<sup>1)</sup> B. 55, 457 [1922].

0.526 % war. Setzte man der Lösung Glycerin zu im Verhältnis von 1 Mol.-Gew. zu 2 Mol.-Gew. Amin, so wurde eine Lösung erhalten, die einen Kupfergehalt von 9.32% aufwies. Hier war das Verhältnis  $\text{Cu}:\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3=1:3.4$ , was wiederum auf die Entstehung der Cupri-Verbindung eines Cupri-methylamin-glycerates mit 4 Mol. Methylamin im stickstoff-haltigen Komplex hinweist. Von 20-proz. wäßriger Dimethylamin-Lösung wird Kupferhydroxyd höchstens in Spuren aufgelöst. Durch Zusatz von Glycerin zur Lösung im Verhältnis von einem Molekül zu einem Molekül des Amins konnte erreicht werden, daß sich Kupferhydroxyd merklich auflöste. In der mit Kupferhydroxyd gesättigten Lösung war das Verhältnis  $\text{Cu}:\text{NH}(\text{CH}_3)_2=1:14.47$ . Daß hier an Kupfer nicht reichere Lösungen erhalten wurden, liegt vielleicht daran, daß bei beiden oder wenigstens bei einer der in der Flüssigkeit sich abspielenden Gleichgewichtsreaktionen das Gleichgewicht zu sehr nach der einen Seite verschoben ist.

Die Gleichartigkeit der Wirksamkeit, welche die Polyhydroxylverbindungen einerseits, die die Biuret-Reaktion gebenden Verbindungen andererseits bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Reaktionen zeigen, dokumentiert sich weiterhin darin, daß, wie die Löslichkeit des Kupferhydroxyds in Ammoniak- und Amin-Lösungen durch Zusatz von Polyhydroxylverbindungen außerordentlich gesteigert wird, das Gleiche der Fall ist, wenn den Lösungen z. B. Biuret zugefügt wird.

Als 25 cm eines etwa 25-proz. Ammoniaks mit Kupferhydroxyd gesättigt wurden, enthielt die Lösung 0.2478 g Cu. Wurde derselben Menge des gleichen Ammoniaks 1 g Biuret zugefügt, so wurden 0.5605 g Cu von der Flüssigkeit gelöst.

Es wurde oben angenommen, daß bei der Auflösung von Kupferhydroxyd in ammoniakalischem Glycerin gemäß Gleichung (5.) ein Cupri-tetrammin-cupri-glycerat sich bildet, das sich allerdings nicht isolieren läßt. Seine Bildung muß in der Weise erfolgen, daß das zunächst nur in geringerem Betrage sich bildende Cupri-tetrammin-hydroxyd mit dem Glycerin in der schon öfter erwähnten zweifachen Weise in Reaktion tritt und so aus der Lösung wieder verschwindet, worauf es sich aus den Komponenten immer regenerieren kann. Das diesem Cupri-tetrammin-cupri-glycerat entsprechende Cupri-tetrammin-cupri-biuret, das sich nach dem zuletzt angeführten Versuche bei der Einwirkung von Kupferhydroxyd auf ammoniakalische Biuret-Lösungen bildet, und das ein Analogon des oben beschriebenen Cupri-äthylen-diamin-cupri-biurets ist, kann dagegen leicht in krystallisiertem analysenreinem Zustande gewonnen werden. Nach Versuchen, die Hr. cand. phil. Riefenstahl ausführte, verfährt man zur Darstellung dieses neuen Biuret-Derivates folgendermaßen:

Ein Gemisch von je 1 g Kupferhydroxyd und Biuret wird mit 30 cm eines etwa 25-proz. Ammoniaks übergossen und das Ganze auf dem Wasser-

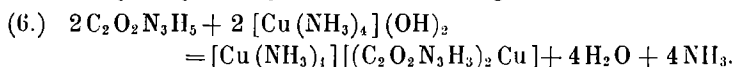
bade gelinde erwärmt, bis alles gelöst ist. Die nötigenfalls noch filtrierte Lösung scheidet beim Einstellen in Eiswasser rot-violette Prismen ab, die abgesaugt, mit wenig eiskaltem, konzentriertem Ammoniak gewaschen und dann kurze Zeit auf Ton im leeren Exsiccator getrocknet werden. Ausbeute 35–40% der Theorie. Die so dargestellte Verbindung wurde direkt analysiert; da sie an der Luft leicht etwas Ammoniak abgibt, wurde die Stickstoff-Bestimmung nicht nach der Methode von Dumas, sondern nach Kjeldahl ausgeführt.

0.1685 g Sbst.: 0.0694 g CO<sub>2</sub>, 0.0752 g H<sub>2</sub>O. — 0.1560 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation des entstandenen NH<sub>3</sub>: 33.89 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1700 g Sbst.: 0.0482 g Cu.

C<sub>4</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>10</sub>Cu<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. Ber. C 10.64, H 5.36, N 31.03, Cu 28.16.

Gef. » 11.24, » 4.99, » 30.14, » 28.35.

Die Entstehung der Verbindung aus Biuret und Cupri-tetrammin-hydroxyd entspricht der Gleichung:



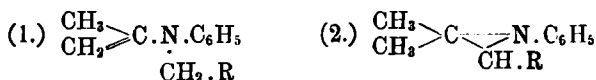
Das Cupri-tetrammin-hydroxyd bildet sich auch hier aus seinen Komponenten Ammoniak und Kupferhydroxyd immer wieder neu in dem Maße, wie es sich mit dem Biuret umgesetzt hat.

Hrn. Dr. P. Baumgarten, der mich bei der Ausführung der vorstehend beschriebenen Versuche mit großem Eifer und Geschick unterstützte, sage ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

**216. E. Knövenagel†: Zur Kenntnis der Keton-anile,  
II. Mitteilung: Hans Bähr: Konstitution der N-Alkyl-Keton-anile<sup>1)</sup> und Überführung aliphatischer Keton-anile in Chinolin-Derivate.**

(Eingegangen am 8. April 1922.)

Für die bei der Spaltung der Keton-anil-Jodalkylate durch Alkali entstehenden N-Alkyl-Keton-anile stellte Jäger<sup>1)</sup> die Konstitutionsmöglichkeiten (1.) und (2.) auf, ohne



eine nähere Entscheidung zu bringen. Die Aufklärung zugunsten der Formel (1.) wurde nunmehr durch direkte und indirekte Beweisführung herbeigeführt, und überdies wurden die gewonnenen Ergebnisse mit Bekanntem verglichen.

<sup>1)</sup> B. 54, 1722 [1921].