

Äther angerieben, wobei 0.7 g *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid ungelöst blieben; aus der ätherischen Lösung waren keine kristallisierten Produkte zu erhalten. Das in Äther sehr schwer lösliche *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid konnte im ursprünglichen Reaktionsprodukt noch nicht vorhanden sein.

In der Annahme, daß bei diesem Versuche das gemischte Disulfid durch überschüssiges Piperidin allmählich zersetzt worden war, haben wir bei einem zweiten Versuche die erhaltene Äther-Lösung durch sofortiges Ausschütteln mit Wasser vom Piperidin (und Piperidin-Chlorhydrat) befreit und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Eindampfen im Vakuum lieferte ein rötlich gelbes Öl, welches in der Tat nur Spuren von *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid enthielt, da es sich in Gasolin fast ohne Rückstand löste; die Menge des Öls entsprach der berechneten Ausbeute von dem erwarteten gemischten Disulfid (Formel IV.). Das Produkt war indes weder unzersetzt destillierbar noch kristallisierbar, so daß seine Einheitlichkeit unbewiesen ist. Seine ätherische Lösung gab mit alkoholischen Kali Rotfärbung.

## 271. Kurt Heß und Ernst Meßmer: Zur Kenntnis der Cellulose-Kupfer-Verbindungen (teilweise mitbearbeitet von Frl. E. Jagla). (VII. Mitteilung über Cellulose.)

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 28. Juni 1922.)

Wir haben vor 1½ Jahren wahrscheinlich gemacht<sup>1)</sup>, daß die Fähigkeit der Cellulose, hohe spezifische Drehwerte in ihren Kupferhydroxyd-Ammoniak-Lösungen zu zeigen, auf die Existenz von komplexen Kupferverbindungen zurückgeführt werden muß.

Die neue Vorstellung leitete sich aus der Analogie mit den Beobachtungen ab, die wir bei einfachen Polyoxyverbindungen (Rohrzucker und  $\alpha$ -Methyl-glykosid) gemacht hatten. Rohrzucker z. B. ist in Kupferoxyd-Ammoniak einer starken Drehwerts-Beeinflussung unterworfen, die von dem Verhältnis Kupfer: Kohlehydrat abhängt, und die bei einem bestimmten Wert dieses Verhältnisses ein Maximum aufweist<sup>2)</sup>. Eine Auswertung der Messungen auf Grund des Massenwirkungsgesetzes erfolgte damals nicht. Eine solche Auswertung erstrebten wir jetzt vor allem bei den Cellulose-

<sup>1)</sup> B. 54, 834 [1921]; vergl. auch Z. El. Ch. 26, 247 [1920] und Helv. chim. acta 3, 866 [1920].

<sup>2)</sup> Schon früher hatte H. Großmann (Ztschr. d. Ver. d. Dtsch. Zuck.-Ind. 56, 1024 [1906], C. 1907, I 25) Zuckerarten, höhere Alkohole und Oxy-säuren auf ihr polarimetrisches Verhalten in Kupfersulfat-haltiger Natronlauge untersucht und hatte auch da für Rohrzucker ein derartiges Maximum gefunden.

Lösungen. Dabei haben wir die gleiche Versuchsanordnung benutzt, wie sie früher beschrieben wurde. Wir haben Drehwerte sowohl bei steigender Konzentration des Kupfers und konstanter Konzentration der Cellulose gemessen, als auch umgekehrt bei konstantem Kupfergehalt und wechselnder Cellulose-Konzentration. Die Ammoniak-Konzentration war bei allen Messungen dieselbe; sie erwies sich übrigens innerhalb weiter Grenzen als belanglos für die Höhe des Drehwertes.

Die Messungen erfolgten im Lippich-Polarimeter bei einem Halbschatten von ca.  $3^\circ$ . Als Lichtquelle diente eine Quecksilberdampf-Lampe. Durch Vorschaltung von passenden Kupferlösungen wurde bei wechselndem Kupfergehalt die Helligkeitsdifferenz ausgeglichen. Die Rohrlänge betrug 0.5 dm, die Temperatur durchweg ca.  $20^\circ$ .

1. Die Lösungen enthielten im Liter 150 g Ammoniak und 3.000 g Cellulose, d. i. 0.00925 Mole  $C_{12}H_{20}O_{10}$ , dazu

Mole $Cu(OH)_2$	$\alpha$ beobachtet	$\alpha$ berechnet
0.1024	$-1.47^{01}$	$[-1.47^\circ]$
0.0922	$-1.44^\circ$	$-1.43^\circ$
0.0820	$-1.35^\circ$	$-1.37^\circ$
0.0717	$-1.28^\circ$	$-1.31^\circ$
0.0615	$-1.19^\circ$	$-1.21^\circ$
0.0512	$-1.18^\circ$	$-1.12^\circ$
0.0410	$-1.01^\circ$	$-1.00^\circ$

2. Die Lösungen enthielten im Liter 150 g Ammoniak und 7.500 g Kupferhydroxyd, d. i. 0.07686 Mole  $Cu(OH)_2$ , dazu

Mole $C_{12}H_{20}O_{10}$	$\alpha$ beobachtet	$\alpha$ berechnet
0.01542	$-2.15^\circ$	$[-2.15^\circ]$
0.01388	$-1.91^\circ$	
0.01234	$-1.74^\circ$	$-1.76^\circ$
0.01080	$-1.50^\circ$	
0.00925	$-1.27^\circ$	$-1.35^\circ$
0.00771	$-1.08^\circ$	
0.00617	$-0.86^\circ$	$-0.91^\circ$
0.00463	$-0.64^\circ$	
0.00308	$-0.42^\circ$	$-0.47^\circ$
0.00154	$-0.20^\circ$	$-0.23^\circ$

Fig. 1 stellt das Versuchsergebnis der Drehwertmessungen bei wechselnder Kupfer-Konzentration dar, Fig. 2 die Messungen bei wechselndem Cellulose-Gehalt. Es war möglich, auf die erste Versuchsreihe das Massenwirkungsgesetz auf Grund folgender Überlegungen anzuwenden: Die Drehwerte sind jeweils der Gleichgewichts-Konzentration der Komplexverbindung proportional:

$$C_{\text{Komplexverbindung}} = \alpha \times k,$$

$k$  hat die Bedeutung einer Drehwertkonstante.

<sup>1)</sup> Über die Fehlergrenze vergl. Heß und Meßmer, B. 54, 836 [1921].

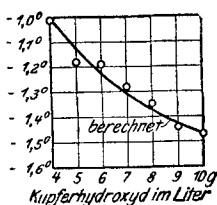


Fig. 1.

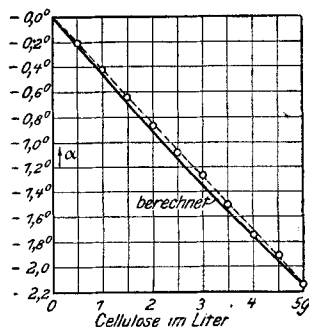


Fig. 2.

Diese Proportion besteht deshalb zu Recht, weil die Drehwerte der unveränderten Cellulose<sup>1)</sup> einerseits wegen ihrer geringen Gleichgewichts-Konzentration, andererseits wegen ihres dem hohen Drehwert der Kupferkomplexe gegenüber verschwindend geringen Drehwertes außer Acht bleiben dürfen. Falls je 1 Molekül  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  mit einer Gruppe  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$  reagiert — über die Zulässigkeit dieses Verbindungsverhältnisses vergl. weiter unten; durch Rechenprobe wurde gefunden, daß dieses Verhältnis in Betracht kommt — sind die Gleichgewichts-Konzentrationen des Kupferhydroxydes und der Cellulose:

$$\begin{aligned}\text{CCu}(\text{OH})_2 &= \text{ACu}(\text{OH})_2 - \alpha \times k, \\ \text{CC}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} &= \text{AC}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} - \alpha \times k,\end{aligned}$$

wobei  $\text{ACu}(\text{OH})_2$  und  $\text{AC}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$  die Anfangskonzentrationen,  $k$  die Drehwertskonstante bedeuten. Es gilt für jede Messung

$$\frac{(\text{ACu}(\text{OH})_2 - \alpha k) \times (\text{AC}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} - \alpha k)}{\alpha \times k} = K.$$

Die unbekannte Drehwertskonstante  $k$  wurde nach Eliminieren von  $K$  durch Kombination von je 2 Messungen berechnet und im Mittel gefunden:

$$k = -0.004476^2);$$

die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Werte für  $\alpha$  berechnet sind durch Vermittlung dieses  $k$ -Wertes berechnet worden. Sie stimmen mit den beobachteten Werten gut überein. Diese Übereinstimmung zeigt, daß das angenommene Verbindungsverhältnis 1 Cu:1  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$  recht wahrscheinlich ist. Es sei hervorgehoben, daß auch das Verhältnis von 1 Atom Kupfer zu anderen Vielfachen von  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ , z. B. 1 Cu:1  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ , in Frage kommen könnte. Die Sicherheit unserer Rechnungen läßt eindeutig nur erkennen, daß 1 Atom Kupfer mit einem Komplex  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$  reagiert und nicht etwa 1 Atom Cu mit  $x$  Komplexen  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  oder  $x$  Komplexen  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ , jedoch wurde es uns im Nachfolgenden möglich, das wahrschein-

<sup>1)</sup> vergl. Heß und Meßmer, B. 54, 837 [1921].

<sup>2)</sup> Die scheinbare Molarrotation der Komplexverbindung errechnet sich hieraus:

$$[\text{M}]_{\text{blau}} = - \frac{\alpha}{1 \times \text{CKomplexverbindung}} = - \frac{\alpha}{0.5 \times \alpha \times k} = -4470^\circ.$$

liche Verhältnis 1 Cu:1 C<sub>12</sub> H<sub>20</sub> O<sub>10</sub> noch in anderer Weise zu stützen (vergl. S. 2440 und 2441).

Wir kommen also zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß die Cellulose-Kupfer-Lösungen so dem Massenwirkungsgesetz genügen, als ob je ein selbständiges Molekül C<sub>12</sub> H<sub>20</sub> O<sub>10</sub> mit 1 Molekül Kupferhydroxyd zusammenträte<sup>1)</sup>. Das Ergebnis wurde aus der ersten Messungsreihe (Fig. 1) gewonnen. Aus der zweiten Messungsreihe (Fig. 2) konnte infolge der Unmöglichkeit, die Drehwerte höher konzentrierter Cellulose-Lösungen zu bestimmen, keine eindeutige Funktion abgeleitet werden. Die Drehwerte liegen hier, von den Versuchsfehlern abgesehen, durchweg auf einer Geraden. Einer solchen Geraden kommen aber die verschiedensten Massenbeziehungen in ihrer graphischen Darstellung in der Nähe des Nullpunktes annähernd gleich.

Der eine von uns war unlängst in der Lage mitzuteilen<sup>2)</sup>, daß es mit Hilfe von Acetylchlorid-Salzsäure gelingt, die Cellulose zu einem Produkt zu depolymerisieren, dem 'auf Grund von Molekulargewichts-Bestimmungen die molekulare Abgrenzung eines Biose-anhydrids gegeben wurde. Die mitgeteilten Eigenschaften dieses Abbauproduktes zeigten bereits, daß es der Cellulose einerseits noch sehr nahesteht, daß es sich aber durch seine Löslichkeit von der Cellulose deutlich unterscheidet. Die größere Löslichkeit trat wäßriger Natronlauge gegenüber in die Erscheinung, in der bekanntlich Cellulose nur zu quellen vermag, während sich das Abbauprodukt klar darin auflöst<sup>3)</sup>. Wegen dieser Eigenschaft war uns das neue Abbauprodukt für die vorliegende Untersuchung besonders willkommen<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Wir teilen den Standpunkt P. Karrers (Cellulose-Chemie 2, 127 [1921]) nicht, daß von dem Verbindungsverhältnis von Metall zu Gruppe C<sub>6</sub> H<sub>10</sub> O<sub>8</sub> in den Metaldoppelverbindungen der Kohlehydrate allein irgend etwas über die molekulare Abgrenzung des betreffenden Kohlehydrates ausgesagt werden kann. Wir werden in anderem Zusammenhang hierauf näher zurückkommen.

<sup>2)</sup> B. 54, 2872 [1921]. — Über die weitere Durchführung dieser Reaktion sowie die Umwandlung unseres Abbauproduktes in zwei gut krystallisierende Acetate neuer Zucker-anhydride (Schmp. 165° und Schmp. 108°) berichten wir in den folgenden Mitteilungen.

<sup>3)</sup> Wir haben inzwischen feststellen können, daß diese Löslichkeit auf der Fähigkeit beruht, mit Alkalien wasserlösliche Doppelverbindungen zu geben, die wir isolieren konnten. Die Mitteilung hierüber erfolgt später.

<sup>4)</sup> Es mag betont sein, daß es im Rahmen dieser Untersuchung auf die molekulare Abgrenzung des Abbauproduktes als Biose-anhydrid vorläufig nicht ankommt.

Die Löslichkeit in Alkali versprach auch eine größere Löslichkeit in Kupferhydroxyd-Ammoniak und hierdurch eine wünschenswerte Erweiterung des besonders in der Fig. 2 zum Ausdruck kommenden, verhältnismäßig engen Meßbereiches der Cellulose-Lösungen.

Wir stellten zunächst fest, daß das Abbauprodukt unter ähnlichen Bedingungen in Schweizers Reagens Drehwerte von der gleichen Größenordnung gibt wie Cellulose:

$$[\alpha]_{\text{blau}} = \frac{100 \times -1.25^{\circ}}{0.5 \times 0.3} = -833^{\circ}$$

Biose-anhydrid

$$[\alpha]_{\text{blau}} = \frac{100 \times -1.47^{\circ}}{0.5 \times 0.3} = -980^{\circ}.$$

Cellulose

Ferner ergab sich auch hier, daß den Drehwerten der Kupferkomplexe gegenüber der Drehwert des unveränderten Abbauproduktes weitgehend vernachlässigt werden kann (dieser betrug z. B. in *n*-Natronlauge

$$[\alpha]_{\text{D}}^{14} = \frac{100 \times -0.29^{\circ}}{2 \times 1.432} = -10^{\circ 1}).$$

Entsprechend den obigen Versuchsbedingungen wurde jetzt das Biose-anhydrid in Kupferoxyd-Ammoniak ebenfalls unter wechselnden Konzentrationen untersucht.

1. Die Lösungen enthielten im Liter 150 g Ammoniak und 3.000 g Kohlehydrat, d. i. 0.00925 Mole  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ , dazu

Mole $\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\alpha$
0.1024	-1.25°
0.0922	-1.23°
0.0820	-1.16°
0.0717	-1.11°
0.0615	-1.07°
0.0512	-0.97°
0.0461	-0.88°
0.0308	-0.71°
0.0205	-0.59°

2. Die Lösungen enthielten im Liter 150 g Ammoniak und 9.76 g Kupferhydroxyd, d. i. 0.1000 Mole  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , dazu

Mole $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$	$\alpha$
0.00771	-1.07°
0.01542	-2.05°
0.02313	-2.99°
0.03084	-3.78°
0.03855	-4.58°
0.04626	-5.03°
0.05397	-5.48°
0.06168	-5.75°
0.06939	-5.98°
0.07710	nicht mehr löslich

1) Bei blauem Licht beträgt der Wert etwa das Doppelte.

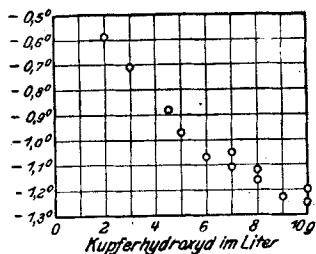


Fig. 3.

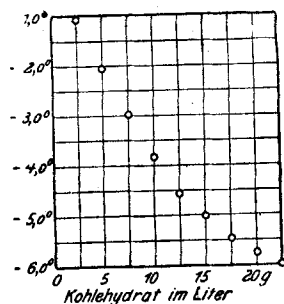


Fig. 4.

Bei Anwendung der oben für die Cellulose-Lösungen gegebenen Überlegungen für die Messung sind wir auf Schwierigkeiten gestoßen. Es war nicht möglich, eine für die Kurven (Fig. 3 und 4) passende Funktion zu ermitteln. Zwar trug das oben gewonnene Verhältnis  $1\text{Cu} : 1\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$  unter den verschiedenen Möglichkeiten dem Messungsergebnis am besten Rechnung, gab aber keine befriedigende Übereinstimmung. Die Ursache dieser Unstimmigkeit ist noch nicht geklärt. Es schien uns nicht ausgeschlossen, daß die Unmöglichkeit, eine Drehwertskonstante zu finden, auf Dissoziationsvorgänge zurückzuführen ist. Um Dissoziation möglichst auszuschalten, dachten wir an Zusatz von Natronlauge und haben zu diesem Zwecke zunächst den Einfluß wechselnder Mengen Natronlauge auf den Drehwert studiert und hierbei in der Tat eine wichtige Beeinflussung des Gleichgewichtes gefunden. Wir beobachteten nämlich dabei eine Drehwertsvergrößerung, die auf Konzentrationszunahme des optisch wirksamen Kupferkomplexes hindeutet.

Die Lösungen enthielten im Liter 115 g Ammoniak, 7.600 g Kohlehydrat, d. i. 0.02345 Mole  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ , und 7.420 g Kupferhydroxyd, d. i. 0.076 Mole  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , dazu

Mole Na OH	$\alpha$
0	-2.70°
0.08	-3.02°
0.16	-3.13°
0.24	-3.18°
0.32	-3.16°
0.40	-3.15°
0.48	-3.12°;

mit höherem Gehalt an Natronlauge tritt Fällung ein.

Für die Frage nach dem Charakter des Kupferkomplexes kamen zwei Möglichkeiten in Betracht: es konnte sich um eine Base handeln, es konnte indessen auch ein Salz vor-

liegen. Die Entscheidung der Frage wurde durch das Verhalten der Biose-anhydrid-Verbindung im elektrischen Strom möglich. Eine im U-Rohr<sup>1)</sup> mit Ammoniak-Natriumhydroxyd-Lösung (115 g  $\text{NH}_3$  und 12.8 g  $\text{NaOH}$  im Liter) überschichtete Lösung des Cellulose-Abbauproduktes in Schweizers Reagens (0.076 Mol  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , 0.02345 Mol  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ ) zeigte in Gegenwart von 0.32 Mol Natronlauge Wanderung der blauen Zone zur Anode. In Abwesenheit von Natronlauge wanderte Kupfer zur Kathode. Die Erscheinung läßt sich kaum anders deuten, als daß durch Natronlauge kathodisches Kupfer in das Anion verdrängt wird. Wenn gleich bei Abwesenheit von Natronlauge eine Wanderung der blauen Schicht zur Anode nicht sichtbar wird, so ist doch bestimmt Kupfer schon in der natronfreien Lösung als Anionen-Bestandteil anzunehmen. Nur so ist zu verstehen, wenn auf Zusatz von Alkali der Drehwert zunimmt. Bei Abwesenheit von Natronlauge wird die Wanderung des in Folge seiner Größe langsam wandernden Kupferkomplex-Anions überlagert von der Wanderung des leichter beweglichen Kupferammin-Kations.

Um dieses uns grundsätzlich erscheinende Überführungsphänomen auch an einfachen Polyoxyverbindungen zu prüfen, haben wir Glycerin und Mannit herangezogen.

Eine Lösung bestehend aus 10 g Glycerin (0.11 Mol), 10 g  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (etwa 0.1 Mol), 134 g Ammoniak (7.81 Mol) und 12.8 g  $\text{NaOH}$  (0.32 Mol) im Liter zeigte mit ammoniakalischer Natronlauge von gleicher Konzentration wie in der Kupferlösung im elektrischen Strom (Versuchsordnung wie oben) Wanderung der blauen Schicht von der Kathode weg zur Anode. Bei Abwesenheit von Natronlauge wanderte die blaue Schicht umgekehrt.

Völlig analog verhielt sich eine Lösung von 10 g Mannit (0.05 Mol), 10 g  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (0.1 Mol), 138 g Ammoniak (8.1 Mol) und 9.6 g  $\text{NaOH}$  (0.24 Mol) im Liter. Auch hier beobachtet man nach kurzer Zeit Wanderung der blauen Schicht von der Kathode zur Anode. Bei Abwesenheit von Natronlauge wandert die blaue Schicht auch hier umgekehrt.

Es sei hervorgehoben, daß Kupferhydroxyd-Ammoniak bei Gegenwart von Natronlauge und Abwesenheit von Polyoxyverbindungen von der Anode wegwandert.

Also auch bei den bekannten Polyoxyverbindungen läßt sich Kupfer als Anionbestandteil nachweisen.

---

<sup>1)</sup> Versuchsordnung nach Nernst, Z. El. Ch. 3, 308 [1897]. Das Überführungsgefäß war durch ein Wasserbad gekühlt.

Außer dem Effekt der Verdrängung des Kupfers aus dem Kation in das Anion wird überschüssige Natronlauge die Dissoziation des entstehenden Natrium-Kupfer-Salzes zurückdrängen, und es ist zu hoffen, daß die Wiederholung der Drehwertmessung bei wechselndem Kupfergehalt und Gegenwart von Natronlauge auch im Falle des Cellulose-Abbauproduktes eine eindeutigere Auswertung gestatten wird.

In völligem Einklang mit unserer Auffassung steht das Verhalten der Kupfer-Biose-anhydrid-Lösung gegenüber überschüssiger Natronlauge. Viel Natronlauge fällt eine Verbindung, die auf ein Atom Kupfer zwei Atome Natrium und 12 Atome Kohlenstoff enthält.

Gleiche Gewichtsmengen Kohlehydrat und Kupferhydroxyd werden in 15-proz. Ammoniak gelöst und die Lösung mit Natronlauge im Überschuß gefällt. Der Niederschlag wird in der Zentrifuge erst solange mit Natronlauge (2-n.) ausgewaschen, bis diese farblos bleibt. Dann wird mit absol. Alkohol solange ausgewaschen, bis der Alkohol keine alkalische Reaktion mehr zeigt. Der Alkohol wird durch Äther auf der Nutsche verdrängt. Die erhaltene Verbindung ist ein hellblaues, feines Pulver, das sich im Exsiccator über Schwefelsäure nach mehreren Tagen unter Grünfärbung zersetzt. Diese Zersetzung ist hervorgerufen durch die Abgabe von Wasser, sie scheint aber tiefergreifender Natur zu sein, da in solchen Präparaten Kupfer auch in der Oxydulform nachzuweisen war. Wir haben die Substanz stets im blauen, wasserhaltigen Zustande analysiert.

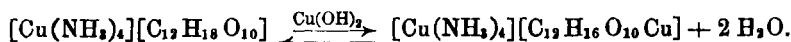
Der Gang der Analyse war folgender: Etwa 0.4 g Sbst. (0.3422 g) wird mit einem kleinen Überschuß  $\frac{n}{s}$ -Salzsäure zersetzt, bis das Kohlehydrat als einziger, rein weißer Rückstand übrigbleibt (ca.  $\frac{1}{2}$  Stde.). Nach Zugabe eines gemessenen  $\frac{n}{s}$ -Sodalösungs-Überschusses (5.00 ccm [ $T^1$ ] = 0.1855]) wird mit  $\frac{n}{s}$ -Salzsäure auf Methylorange neutral titriert (im ganzen verbraucht 15.8 ccm HCl,  $T = 0.2019$ ): 0.002264 Äquivalente (Cu + Na). Der Rückstand wird quantitativ auf einen Gooch-Papierfilter gebracht, ausgewaschen, getrocknet bei 105° und gewogen (0.2088 g Kohlehydrat entspricht 61.03 %). Das Filtrat wird im 100-ccm-Meßkolben gesammelt, mit  $\frac{n}{s}$ -Sodalösung aus der Bürette auf 100 ccm aufgefüllt (49.9 ccm) und durch ein trocknes Filter filtriert. Die ersten Anteile werden verworfen, im übrigen Filtrat wird aus der Bürette der Soda-Überschuß mit  $\frac{n}{s}$ -Salzsäure zurücktitriert (75 ccm Lösung verbrauchen 30.15 ccm HCl, 100 ccm also 40.2 ccm HCl; das entspricht 0.001139 Äquivalenten Cu). In einem Teil des Kohlehydrats wird durch Verbrennung Kohlenstoff und Wasser bestimmt und nach Umrechnung auf das gesamte Kohlehydrat das Molverhältnis Cu : Na : C festgestellt (0.1155 g Kohlehydrat geben 0.1696 g CO<sub>2</sub> und

<sup>1)</sup> T = Titer.

0.0670 g  $H_2O$ , das entspricht 40.06 % C und 58.01 %  $H_2O$ , vom Ganzen also 24.44 % C, 10.58 % Cu und 7.56 % Na, oder **1 Cu auf 1.975 Na und 12.24 C**).

Wir haben so mehrere Präparate analysiert, die unter verschiedenen Konzentrationsverhältnissen gefällt waren. In allen Fällen ergab sich das gleiche Verhältnis von Kupfer, Natrium und Kohlenstoff, z. B. 11.53 % Cu, und 8.34 % Na oder **1 Cu : 2.000 Na**; 10.59 % Cu und 7.64 % Na oder **1 Cu : 1.996 Na**; 9.53 % Cu und 6.9 % Na oder **1 Cu : 2.003 Na**; 9.56 % Cu, 7.03 % Na und 22.16 % C oder **1 Cu : 1.86 Na : 11.2 C**.

Wenn wir oben den Nachweis erbringen konnten, daß das Kupfer mit Kohlehydrat zum Anion verbunden ist, so stand jetzt die Frage offen, in welcher Weise diese Vereinigung von Kupfer mit dem Kohlehydrat erfolgt. Es liegt nahe, an eine Vereinigung nach dem Einlagerungsprinzip zu denken, ähnlich wie dies für Metallsalz-Alkoholate heute angenommen wird<sup>1)</sup>. Da es sich noch nicht entscheiden läßt, wieviel Moleküle Wasser am Aufbau der Verbindungen teilnehmen, nehmen wir davon Abstand, eine nähere Formulierung in diesem Sinne zu geben, sondern begnügen uns vorläufig mit der Formulierung in wasserfreiem Zustande als Alkoholat-Bindung. Auf Grund der oben erörterten Verhältnisse ergibt sich dann folgendes Bild von der Biose-anhydrid-Bindung:



Auf Zusatz von Natronlauge:



Diese Vorstellung darf nun auf die Cellulose selbst übertragen werden. Wir haben erstens festgestellt, daß der Drehwert von Cellulose in Schweizers Reagens durch Natronlauge in ähnlicher Weise gesteigert wird:

Die Lösungen enthielten im Liter 150 g Ammoniak, 3.800 g Cellulose, d. i. 0.0117 Mole  $C_{12}H_{20}O_{10}$ , und 7.420 g Kupferhydroxyd, d. i. 0.076 Mole  $Cu(OH)_2$ , dazu

Mole Na OH	$\alpha$
0	—1.58°
0.08	—1.74°
0.16	—1.76°
0.24	—1.79°
0.32	—1.77°
0.40	es erfolgt Fällung

<sup>1)</sup> vergl. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, Stuttgart 1919, S. 29. — Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1922, S. 35 ff.

Zweitens haben wir Cellulose in vollkommen analoger Weise, wie oben ausgeführt ist, im Überführungsversuch geprüft.

Die Lösung von 10 g Baumwolle (0.062 Mol)  $C_6H_{10}O_5$ , 10 g  $Cu(OH)_2$  (0.1 Mol), 138 g Ammoniak (8.1 Mol) und 9.6 g NaOH (0.24 Mol) im Liter zeigte deutliche Wanderung der blauen Schicht von der Kathode weg zur Anode. Bei Abwesenheit von Natronlauge wanderte auch hier die blaue Schicht von der Anode zur Kathode.

Drittens hat W. Normann<sup>1)</sup> schon vor vielen Jahren eine Kupfer-alkali-cellulose beschrieben, die er durch Digerieren von Cellulose mit Kupferhydroxyd in Natronlauge und nachfolgendes erschöpfendes Auswaschen mit Natronlauge erhalten hat. Die Verbindung enthielt gleich unserer 1 Atom Kupfer auf 12 Kohlenstoffatome. Wir haben die Normannschen Angaben nachgeprüft. Dabei haben wir uns die Verbindung genau so dargestellt, wie es vorstehend für unser Cellulose-Abbauprodukt beschrieben worden ist. Wir haben hier ebenso sorgfältig auf das vollkommene Auswaschen des Kupfers mit verd. Natronlauge (2-n.) und des Alkalis mit absol. Alkohol geachtet wie oben. Verschieden hergestellte Präparate haben dabei die gleiche Zusammensetzung ergeben. Auf Grund des vorstehend wiedergegebenen Analysenganges haben wir nicht nur wie Normann das Verhältnis von Kupfer zu Cellulose, sondern auch noch das zu Natrium bestimmt. Es ergab sich: 9.90% Cu, 7.45% Na und 21.14% C oder **1 Cu : 2.08 Na : 11.74 C**; 9.40% Cu, 7.44% Na und 20.85% C oder **1 Cu : 2.19 Na : 11.74 C**.

Das Verhältnis von Cu:Na:C und damit die Zusammensetzung der Cellulose-Kupfer-Natronverbindung ist also dieselbe wie die unseres Abbauproduktes. Die Übereinstimmung beweist, daß trotz der leichteren Löslichkeit des Cellulose-Abbauproduktes mit Kupferlauge die gleiche Reaktion stattfindet.

Daß übrigens die Aufnahmefähigkeit des Biose-anhydrides für anionogenes Kupfer in Lösungen noch nicht erschöpft ist mit dem Verhältnis 1 Cu : 1  $C_{12}H_{30}O_{10}$ , zeigt folgender Versuch: Die Natronlauge hatte, wie die Ionenwanderung gezeigt hat, alles Kupfer in das Anion gedrängt. Trotzdem die untersuchte Lösung mehr Kupfer, als dem Verhältnis 1 Cu : 12 C entsprach, enthielt, konnte eine Wanderung von Kupfer-Ion zur Kathode nicht mehr beobachtet werden. Steigender Zusatz von Natron-

<sup>1)</sup> Ch. Z. 30, 584 [1906]. Auch durch einen Überschuß von Äthylendiamin tritt ähnlich wie durch Natronlauge in Kupfer-äthylendiamin-cellulose-Lösungen Fällung ein, die wir zurzeit untersuchen.

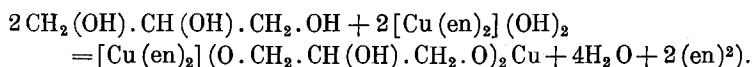
lauge zu einer Lösung, die mehr Kupfer enthielt, als obiges Verhältnis verlangt, gab von einem gewissen Punkt ab keine weiteren Drehwertssteigerungen mehr; wurde aber statt Natronlauge Kupferhydroxyd bis zur Sättigung in der Lösung aufgelöst, so gelang es, den Drehwert noch erheblich weiter zu steigern.

Die Lösung enthielt im Liter 115 g Ammoniak, 7.60 g Kohlehydrat, d. i. 0.02345 Mole  $C_{12}H_{20}O_{10}$ , und 7.42 g Kupferhydroxyd, d. i. 0.076 Mole  $Cu(OH)_2$ , dazu 0.24 Mole  $NaOH$ :  $\alpha = -3.18^\circ$  (vergl. S. 2437), statt dessen  $Cu(OH)_2$  bis zur Sättigung  $\alpha = -3.67^\circ$ .

Wir werden über diese Alkali-kupfer-cellulose-Lösungen bald weitere Mitteilungen machen.

Wir haben oben durch eine neuartige Auswertung der Drehwertbeeinflussung der Cellulose durch Kupferhydroxyd-Ammoniak mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes zeigen können, daß für die löslichen komplexen Kupferverbindungen der Cellulose das Verhältnis von  $1 Cu:2 C_6H_{10}O_5$  als am nächstliegenden in Frage kommt, daß aber noch die Möglichkeit bleibt, daß auch 1 Cu auf ein anderes Vielfaches von  $C_6H_{10}O_5$  in Frage kommen kann. Durch diese von uns nachgewiesene Zusammensetzung des mit Natronlauge ausgefüllten Komplexes  $Na_2[C_{12}H_{16}O_{10}Cu]$  ist nun unsere obige Entscheidung zugunsten des Verhältnisses  $1 Cu:2 C_6H_{10}O_5$  weitgehend gestützt.

In dem vor wenigen Tagen erschienenen Heft 6 dieser Berichte<sup>1)</sup> spricht W. Traube auf Grund seiner Untersuchungen alkalischer Kupferoxyd-Lösungen von Polyoxyverbindungen die Vermutung aus, daß die Auflösung von Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak zu Kupferverbindungen der Cellulose führt, in denen das Kupfer nicht nur in Form von Cupri-tetrammin-alkoholat, sondern auch als Cuprerverbindung dieses Alkoholates gebunden ist. Zu dieser Auffassung kommt Traube durch das Studium der Umsetzung von Glycerin mit Äthylendiamin:



Die isolierte und analysierte Verbindung formuliert Traube auch  $[Cu(en)_2][(O.CH_2.CH(OH).CH_2.O)_2Cu]$ . Die Berechtigung, diese Verhältnisse auch auf die Cellulose-Kupfer-Lösungen zu übertragen, stützte Traube durch das Studium der Löslichkeitsverhältnisse von Kupfer, Äthylendiamin und Cellulose.

<sup>1)</sup> B. 55, 1899 [1922].

<sup>2)</sup> Traube ist in der Lage, die Bildung von Äthylendiamin direkt nachzuweisen.

Die Ergebnisse Traubes zwingen uns leider, unsere Versuchsergebnisse noch vor dem endgültigen Abschluß (s. S. 2439)<sup>1)</sup> vorstehend jetzt schon bekannt zu geben, da sie uns unabhängig und auf einem ganz anderen Wege zu einem ähnlichen Ergebnis über die Konstitution der Cellulose-Kupfer-Verbindungen geführt haben.

Bis jetzt sind in den bekannten Metallsalz-Verbindungen der Alkohole bzw. Kohlehydrat-Moleküle die Kohlehydrat-Metallkomplexe nur in typischen positiven Komplex-Ionen bekannt gewesen. Nur die Komplex-Ionen der Zuckeralkohole mit den Metallboraten waren Anionen. Länger bekannt ist der anionogene Charakter des Kupfers bisher nur im Kupfer-tartrat-carbonat u. a., also in Verbindungen mit typischen Säure-Anionen. Aus unseren Versuchen geht mit Sicherheit hervor, daß in Kupfer-Lösungen der Polyhydroxyl-Verbindungen der Kupfer-Kohlehydrat-Komplex ebenfalls als komplexes Anion fungiert. Traube formuliert seine Glycerin-Kupfer-Verbindung zwar ganz im Sinne dieser Auffassung, ohne sich indessen mit dieser Seite des Problems zu befassen.

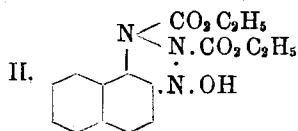
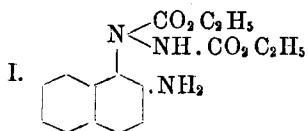
Die Traubesche Formulierung ist durch unsere Überführungsversuche am Glycerin und Mannit noch weiter begründet.

## 272. Otto Diels und Harald Wackermann: Über die Struktur der bei der Oxydation der $\beta$ -Naphthylamin-Azo-ester-Additionsprodukte entstehenden Verbindungen.

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

(Eingegangen am 1. Juli 1922.)

Das Additionsprodukt aus  $\beta$ -Naphthylamin und Azodicarbonsäure-diäthylester, für welches die Strukturformel I. sicher



begründet ist<sup>2)</sup>, geht bei der Oxydation in eine Verbindung von lebhaft gelber Farbe über, der auf Grund ihrer Zusammensetzung

<sup>1)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen haben wir eine scharfe Drehwertsbeeinflussung durch Alkali auch bei den Kupferlösungen des alkalilöslichen Cellulose-Abbauproduktes nachweisen können.

<sup>2)</sup> O. Diels, B. 54, 213 [1921].