

einer Lösung von 3.5 g Phenyl-hydrazin in 50 ccm Alkohol unter Rühren bis zum Sieden erhitzt. Das Phenyl-hydrazon, 1.8 g, scheidet sich schon in der Hitze in Form von gelbbraunen glänzenden Blättchen rein aus. Schmp. 270—272° (Zersetzung). Schwer löslich in organischen Mitteln. Lösung in konz. Schwefelsäure braunrot.

$C_{14}H_{11}ON_2S$. Ber. N 15.64, Gef. N 14.93.

Nimmt man an Stelle von Phenyl-hydrazin eine alkoholische Lösung von Hydrazin-Hydrat, so erhält man das Azin in Form eines leuchtend orangeroten Pulvers, das sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe auflöst.

Dichlor-keto-thiazin und Oxy-thionaphthen.

2-[Dihydro-benzo-1.4-thiazin]-2'-[thionaphthen]-indigo (VI): Molekulare Mengen Dichlor-keto-thiazin und Oxy-thionaphthen werden mit der 10-fachen Menge Alkohol oder Eisessig unter Rühren auf dem Dampfbad erwärmt. Schon nach kurzer Zeit ist die Abscheidung des krystallinischen Farbstoffes beendet. Das Produkt ist identisch mit dem von Herzog erhaltenen Kondensationsprodukt aus Keto-dihydro-benzo-1.4-thiazin mit 2.3-Diketo-dihydro-thionaphthen-2-anil.

Die substituierten Dichlor-keto-thiazine geben ähnliche Farbstoffe, ebenso bei Verwendung von Indoxyl an Stelle von Oxy-thionaphthen.

Höchst a. M., Farbwerke.

81. Kurt Heß und Ernst Meßmer: Erwiderung an Hrn. Wilhelm Traube zu seinen Bemerkungen über Cellulose-Kupfer-Verbindungen.

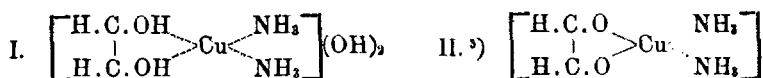
(Eingegangen am 16. Januar 1923.)

In Heft 1¹⁾ dieses Jahrganges der »Berichte« macht Hr. W. Traube zu unserer Mitteilung²⁾ über Cellulose-Kupfer-Verbindungen einige Bemerkungen, die eine Erwiderung unsererseits erforderlich machen.

Wir hatten aus den hohen Rotationswerten der Cellulose-Kupfer-Lösungen gefolgert³⁾, daß in diesen Lösungen die sonst optisch nahezu inaktiv erscheinende Cellulose mit dem Kupfer eine chemische Verbindung eingeht. Diese Schlußfolgerung stand im Gegensatz zu anderen Autoren, die das Wesen des Lösungsvorganges in Cellulose im Kupferhydroxyd-Ammoniak auf kolloidchemische Vorgänge zurückführen⁴⁾. Durch die Prüfung der Beeinflussung des Drehwertes bekannter Polyoxyverbindungen haben wir einen Chemismus zwischen Polyoxyverbindungen und Kupfer unmittelbar nachweisen können. Für diesen Chemismus kommt selbstverständlich nur Alkoholat-Bindung des Kupfers in Frage, so daß wir für den Typus der Kohlehydrat-Kupfer-Verbindungen folgende Formulierung aufstellten, wobei wir auf nähere Einzelheiten noch nicht eingehen konnten:

¹⁾ B. 56, 268 [1923]. ²⁾ B. 55, 2432 [1922]. ³⁾ B. 54, 834 [1921].

⁴⁾ vergl. z. B. E. Connerade, Bull. Soc. Chim. Belgique 28, 176 [1914], C. 1914, II 317.



In Verfolg der quantitativen Prüfung der Abhängigkeit der Drehwerte der Cellulose-Kupfer-Lösungen von der Kupfer-Konzentration haben wir dann in einer zweiten Arbeit⁶⁾ festgestellt, daß das Kupfer in zweifacher Form in diesen Lösungen mit Cellulose reagiert: Zusatz von Alkali erhöht nämlich den Drehwert der Kupfer-Lösungen, trotzdem die entsprechenden Kohlehydrat-Alkali-Lösungen nur sehr geringe Drehwerte zeigen. Alkali-Zusatz macht also einen Teil des Kupfers für die Bindung frei, die für den Drehwert der Lösungen verantwortlich ist; das Alkali selbst nimmt den Platz des Kupfers ein, das für die Rotations-Erscheinungen unbeteiligt ist. Dieses Verhalten wird erklärlich, wenn man für die Cellulose-Kupfer-Bindung aniones und kationes Kupfer annimmt und zwar so, daß das Kohlehydrat alkoholat-artig oder in Form von Einlagerungsverbindungen einerseits mit Kupfer zum Anion, andererseits mit kationem, durch Alkali ersetzbarem Kupfer in Form von am Drehwert unbeteiligten Kupfer-ammin-Ion verbunden ist:



Diese Auffassung haben wir durch die Analyse abscheidbarer Kupfer-Alkali-Verbindungen, sowie durch den auffallenden Überfällungsversuch gestützt, wonach bei Gegenwart von Alkali aniones Kupfer in Kohlehydrat-Kupfer-Lösungen direkt nachweisbar ist.

Hr. Traube fühlt sich beschwert, daß wir in dieser zweiten Abhandlung eine inzwischen von ihm erschienene Mitteilung⁷⁾ über diesen Gegenstand nicht zitiert haben. Hr. Traube sagt, daß in dieser Abhandlung bereits die Vorstellung über die katione und anione Bindung des Kupfers für Cellulose-Kupfer-Lösungen ausgesprochen sei, und daß seine zweite Mitteilung⁸⁾, auf die wir uns beziehen, nichts prinzipiell Neues mehr gebracht habe.

In der ersten Abhandlung Traubes wird an Hand des Verhaltens von Glycerin zu alkalischen Kupfer-Lösungen Alkoholat-Bindung für Alkali und Kupfer gefolgert. Hr. Traube ersetzt sodann das Alkali durch den Kupfer-Äthylendiamin-Komplex und zeigt, daß dieser ebenso wie Alkali zur Alkoholat-Bindung befähigt ist. Hr. Traube folgert hieraus für die Cellulose-Kupfer-Verbindungen, daß auch in ihnen das Kupfer in Alkoholat-Bindung steht und stützt diese Folgerungen durch den bekannten Versuch, daß Cellulose-Kupfer-Amin-Lösungen mehr Kupfer aufzulösen vermögen als die cellulose-freien Lösungen. Auf die Möglichkeit, daß in den Cellulose-Lösungen ähnlich wie in den Glycerin-Kupfer-Alkali-Verbindungen bzw. in den Glycerin-Kupfer-Äthylendiamin-Verbindungen das Kupfer gebunden ist, wird hingewiesen, ohne daß indessen hierfür ein direkter Beweis angeführt werden kann, denn aus der Tatsache, daß Cellulose-Kupfer-Amin-Lösungen mehr Kupfer aufzunehmen vermögen als kupfer-freie

5) Formel II ist eine Alkoholat-Formulierung, Formel I die zugehörige Einlagerungsverbindung, die man so lange, wie Wasser nicht ausgeschaltet ist, immer neben der einfacheren Alkoholat-Formulierung berücksichtigen muß; vergl. auch B. 55, 2440 [1922].

6) B. 55, 2432 [1922].

7) B. 54, 3220 [1921].

8) B. 55, 1899 [1922].

Lösungen, wird man schwerlich mehr folgern können, als daß Kupfer mit Cellulose reagiert. Hr. Traube stellt daher in seiner Arbeit für die Cellulose-Lösungen auch nur das Alkoholat-Prinzip als solches in den Vordergrund, wie aus verschiedenen Äußerungen unzweifelhaft hervorgeht:

»Nachdem aus den vorstehend beschriebenen Versuchen der Schluß gezogen werden mußte, daß Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd mit Polyhydroxylverbindungen unter Alkoholat-Bildung reagiert, wobei schwerlösliche Verbindungen jener Klasse in Lösungen übergeführt werden, lag es nahe, auch die Lösung von Cellulose in Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd-Lösung als eine Lösung unter Bildung eines Alkoholates anzusprechen. Ich möchte eine derartige Auffassung jetzt hiermit zur Diskussion stellen. . . . Läßt man die Annahme zu, daß die Auflösung der Cellulose in Kupferoxyd-äthylendiamin als Alkoholat-Bildung aufzufassen ist, so muß dasselbe natürlich auch für die Cellulose-Lösungen in Kupferoxyd-ammoniak gelten usw.«

Erst die zweite Arbeit von Hrn. Traube bringt Ansätze, die über die zulässigen Schlußfolgerungen seiner ersten Arbeit für die Cellulose hinausgehen. Einerseits werden jetzt erst die beiden Funktionen des Kupfers in der Glycerin-Kupfer-Verbindung schärfer durch die Formulierung $[\text{Cu}(\text{en})_2][(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O})_2 \text{Cu}]$ präzisiert, wodurch jetzt hervor gehoben werden soll, »daß die Verbindung aus zwei verschiedenen, kupferhaltigen Komplexen zusammengesetzt erscheint«. Wenn auch selbst in dieser Abhandlung noch keineswegs ausgesprochen wird, daß die Verschiedenheit der beiden reagierenden Kupferatome im wesentlichen in ihrer Funktion als Anion und Kation begründet ist, was doch wohl in Anbetracht der Bedeutung dieser Eigentümlichkeit hätte hervorgehoben werden können, so sind die neuen Formulierungen Traubes in diesem Sinne doch eindeutig. Andererseits wird jetzt die Kupfer-Alkali-Cellulose in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Während aus der gesteigerten Löslichkeit von Kupfer bei Gegenwart von Cellulose selbst noch nicht unbedingt auf einen Chemismus geschlossen werden muß, — es könnte sich auch um kolloidchemische Vorgänge handeln — dieser vielmehr bisher nur aus den hohen Drehwerten der Kupferlösungen gefolgert werden muß, so zeigt die Kupfer-Alkali-Verbindung der Cellulose, daß dem Auflösungsvorgang von Cellulose in Kupfer stöchiometrische Verhältnisse zugrunde liegen. Erst durch Heranziehung dieser Cellulose-Kupfer-Alkali-Verbindung ist eine Parallelbetrachtung mit den Bullnheimerschen Glycerin-Alkali-Kupfer-Verbindungen, von denen Traube in der ersten Arbeit ausgeht, möglich. Außer andern neuen Versuchen, auf die hier einzugehen zu weit führen würde, kommt daher Hr. Traube auch jetzt erst zu einer Spezialisierung des Alkoholat-Begriffes für die Cellulose. Während in der ersten Mitteilung für die Cellulose nur von Alkoholat-Bindungen im allgemeinen die Rede ist, wird jetzt in der zweiten Mitteilung der Schluß gezogen, daß nicht nur eine Cupri-tetramminalkoholat-Bindung, sondern außerdem noch eine Cupri-Alkoholat-Bindung in der Cellulose-Kupfer-Verbindung vorhanden ist. Aus dem nachfolgenden Wortlaut seiner zweiten Mitteilung geht besonders klar hervor, daß die erste Mitteilung von Hrn. Traube nur die Alkoholat-Bindung für Cellulose-Kupfer-Lösungen als solche behandelt: »Was die Auflösung der Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak anbetrifft, 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.« Hier Alkoholat, sondern alsbald auch die Cupri-Verbindung eines solchen.« Hier

also fordert Traube zum ersten Mal zwei verschiedene Kupfer-Funktionen für die Cellulose-Kupfer-Lösung.

Da wir nun inzwischen in Fortsetzung unserer ersten Mitteilung auf ganz anderem Wege das Vorhandensein zweier verschiedener Kupferarten für die Cellulose-Kupfer-Verbindung ebenfalls und zwar vor dem Erscheinen der zweiten Traubeschen Mitteilung nachgewiesen hatten, haben wir unsere Ergebnisse wenige Tage nach dem Erscheinen der Traubeschen Mitteilung an die Berichte-Redaktion gesandt und uns in dieser Mitteilung sachgemäß auch nur auf die letzte Traubesche Arbeit bezogen.

Wenn Hr. Traube angesichts unserer zweiten Mitteilung jetzt sagt, daß in seiner ersten Mitteilung das Wesentliche seiner zweiten bereits enthalten gewesen ist, so bedauern wir, daß wir dies aus der Darstellung seiner ersten Mitteilung nicht haben entnehmen können. Wenn Hr. Traube für die Cellulose in seiner ersten Mitteilung mehr für gesichert gehalten hätte als Alkoholat-Bindung im allgemeinen, so hätte er das klar aussprechen müssen. Ferner hätte eine eindeutige und u. E. nach prinzipiell wichtige Erkenntnis von kationem und anionem Kupfer für die Polyoxy-Kupfer-Ammin-Lösung im allgemeinen für das Verständnis des Lesers unbedingt hervorgehoben werden müssen, wenn dies bereits damals klar gewesen wäre. Für die Cellulose hätte nicht der Nachdruck auf das Alkoholat-Prinzip gelegt werden dürfen, sondern auf das Doppelalkoholat-Prinzip mit heteropolaren Metall-Atomen. Dies ist indessen damals keineswegs geschehen. Hr. Traube stellt vielmehr »die Auffassung als Bildung eines Alkoholates zur Diskussion«. Zur Diskussion hatten wir aber bereits ein halbes Jahr vor Hrn. Traube Alkoholat-Bindung für Polyoxybindungen im allgemeinen und für Cellulose im besonderen gestellt. Hr. Traube übergeht in seiner ersten Mitteilung diese erste Abhandlung von uns mit Stillschweigen. In seinen vorliegenden Bemerkungen geht Hr. Traube jetzt nachträglich auf unsere erste Abhandlung ein und glaubt feststellen zu können, daß unsere hier wiedergegebene Auffassung der Cellulose-Lösung als komplexe Kupferbildung mit Alkoholat-Bindung nichts Neues gewesen sei. Wir fragen, wenn dies Hrn. Traube bei seiner ersten Mitteilung so klar war, warum stellt Hr. Traube dann nochmals »die Bildung eines Alkoholates zur Diskussion«?

Zu den sachlichen Beanstandungen unserer Ergebnisse, die Hrn. Traube seinen eigenen gegenüber nicht beweiskräftig scheinen, ist zu bemerken, daß Hr. Traube unseren Leitfähigkeitsversuchen eine Auslegung gibt⁹⁾, die kaum möglich ist, wenn er sie im Zusammenhang mit unseren

⁹⁾ Unsere Erklärung für die bei Abwesenheit von Alkali im qualitativen Überführungsversuch ausschließlich erscheinende Wanderung von Kupfer zu Kathode als Überlagerungsphänomen anionisch gebundenen Kupfers wird von Hrn. Traube irrtümlich aufgefaßt. Wir haben damit nichts anderes sagen wollen, als daß bei Abwesenheit von Natronlauge die negative Elektrizitätsleitung vorzugsweise von farblosen Ionen, also außer OH-Ionen von kupferfreien Kohlehydratanionen übernommen wird. Das zur Anode strebende Komplex-Kupferion muß bei der Überführung infolge Verarmung an positivem Kupfer in Kupferkation und farbloses Kohlehydratanion zerfallen. Der Anodenraum verarmt also an positiven Kupferamminionen, und der Zerfall, sichtbar an Entfärbung und Niederschlag von Kohlehydrat, schreitet nach der Kathode hin fort.

anderen Versuchen betrachten würde. Wir glauben, deutlich darauf hingewiesen zu haben, daß 1. die von uns beobachtete Drehwertsteigerung in Gegenwart von Alkali, 2. der Überführungsversuch in Gegenwart von Alkali, 3. die Analyse der Kupfer-Alkali-Verbindungen zusammen betrachtet, das uns eindeutig erscheinende Resultat unserer Abhandlung liefert. Die Steigerung des Drehwertes der Cellulose-Kupfer-Lösung durch Alkali zeigt, wie wir oben nochmals hervorhoben, daß vor Zusatz von Alkali bereits Kupfer als Anion-Bestandteil vorhanden sein muß. Daß nach Zusatz von Alkali das Kupfer als Anion in die Erscheinung tritt, ist durch den Überführungsversuch erwiesen, denn die Wanderung der blauen Schicht zur Anode ist nicht zu leugnen. Wir haben also vor und nach Zusatz von Natronlauge aniones Kupfer und bei Abwesenheit von Natronlauge auch kationes Kupfer in den Lösungen, welch letzteres wir mit Hrn. Traube für selbstverständlich halten. Die Deutung, die Hr. Traube »mit seinen auf anderem Wege gewonnenen Anschauungen« unsern Überführungsversuchen jetzt geben will, ist aber tatsächlich genau die gleiche, die wir gegeben haben und die wir viel kürzer als Hr. Traube durch die Worte ausdrückten: »das Alkali verdrängt kationogenes Kupfer in das Anion«. Hiernach vermögen wir Hrn. Traube nicht zu folgen, wenn er in seiner Kritik unserer Arbeit zu dem Ergebnis kommt, daß die von uns angewendete Formulierung der zur Diskussion stehenden Reaktion »aus den von uns mitgeteilten Versuchen nicht abzuleiten ist«.

Zusammenfassend ergibt sich für uns, daß wir keine Veranlassung gehabt haben, uns auf die erste Mitteilung Hrn. Traubes zu beziehen, und daß wir nach wie vor der Auffassung sind, daß durch die Auseinandersetzung mit der zweiten Traubeschen Arbeit die Rechte von Hrn. Traube von uns genügend beachtet worden sind.

82. Erich Benary und Wilhelm Lau: Über Oxy-pyrrol-Derivate. (III. Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Januar 1923.)

In ähnlicher Weise, wie die Synthese von Oxy-pyrrol-Derivaten auf dem β -Amino-crotonsäure-ester analog konstituierte Verbindungen ausgedehnt worden ist, ist insbesondere die Prüfung der Verwertbarkeit der Methode bei den Amino-crotonsäurenitrilen (Dinitrilen) in Angriff genommen worden. Im Hinblick auf die Mitteilungen von W. Küster¹⁾ und von H. Fischer²⁾, die das von Benary und Silbermann aus β -Amino-crotonsäure-ester erhaltene Pyrrol³⁾ bereits einer näheren Untersuchung unterzogen haben, beschreiben wir im Folgenden einige noch unvollständige Versuche, um dem einen von uns bzw. Mitarbeitern die Fortführung zu sichern, die durch den Krieg und die äußeren Umstände verzögert worden ist.

¹⁾ W. Küster und W. Maag, B. 56, 55 [1923]; W. Küster, H. 121, 149 [1922].

²⁾ H. Fischer und M. Herrmann, H. 122, 1 [1922].

³⁾ B. 46, 1363 [1913].