

0.2066 g Sbst.: 0.0911 g AgCl. — 0.2017 g Sbst.: 0.0896 g AgCl.  
 $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{S}$  Ag (321). Ber. Ag 33.64. Gef. Ag 33.19, 33.45.

Das Cuprisalz, aus Wasser krystallisiert, bildet schwach blau-grün gefärbte Nadeln oder flache Tafeln mit 2 Mol. Krystallwasser. Beim Trocknen bei 110° oder auch beim Erwärmen z. B. in Xylool geht es in das tiefblau gefärbte wasserfreie Salz über.

0.2100 g Sbst.: 0.0131 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0322 g CuO.  
 $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{S})_2\text{Cu} \xrightarrow{-2\text{H}_2\text{O}}$  (489.5). Ber. 2  $\text{H}_2\text{O}$  6.85, Cu 12.97.  
Gef. » 6.24, » 13.06.

Das Amid und Anilid der Säure wurden über das mittels Thionylchlorids dargestellte, aber nicht näher untersuchte Chlorid (farblose, zu Drusen vereinigte Krystalle von unscharfen Schmp. 95°) mit trocknem Ammoniakgas bzw. Anilin in Benzol-Lösung bereitet. Das Amid bildet, aus Wasser krystallisiert, farblose Blättchen vom Schmp. 177–178°.

0.1880 g Sbst.: 0.3475 g  $\text{CO}_2$ , 0.0874 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2048 g Sbst.: 11.8 ccm N (18.5°, 752 mm).  
 $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$  (213). Ber. C 50.70, H 5.16, N 6.58.  
Gef. » 50.43, » 5.20, » 6.62.

Das Anilid krystallisiert aus Alkohol in schwach gelblich gefärbten, feinen Nadeln vom Schmp. 171°.

0.1902 g Sbst.: 0.4330 g  $\text{CO}_2$ , 0.0944 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NS}$  (289). Ber. C 62.29, H 5.19. Gef. C 62.08, H 5.55.

Bei Versuchen, das mittels Phosphorpentachlorids dargestellte Chlorid in Nitro-benzol-Lösung durch Aluminiumchlorid zum entsprechenden Sulfon zu kondensieren, trat stets totale Zersetzung ein.

Bei der Darstellung der Benzylsulfon-essigsäure entstehen in geringer Menge noch zwei Nebenprodukte. Das in Soda unlösliche Öl (siehe oben) erstarrt nach kurzem Stehen und Abkühlen krystallinisch. Es wird nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 50–60°) in derben, zu Drusen verwachsenen farblosen Krystallen vom Schmp. 68–69° (durchschnittliche Werte: C 68.7, H 6.2, S 24.8) erhalten. Das zweite Nebenprodukt findet sich in der Benzol-Mutterlauge von der Krystallisation der Benzylsulfon-essigsäure und wird beim Einengen dieser gewonnen. Aus Benzin (Sdp. 80–90°) krystallisiert, bildet es perlmutterglänzende Blättchen, die nach Erweichen bei 107–108° schmelzen (durchschnittliche Werte: C 63.6, H 5.5, S 20.6). Erst eine genauere Untersuchung kann Aufklärung über die Konstitution der beiden Körper bringen, wobei einstweilen dahingestellt bleiben muß, ob hier einheitliche Verbindungen vorliegen.

Charlottenburg, Techn.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule.

---

**249. Heinrich Wienhaus und Wilhelm Treibs: Ester der Chromsäure, II.: Ester der Chromsäure mit Alkoholen der aliphatischen und aromatischen Reihe.**

[Aus d. Allgemein. chem. Laborat. d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 30. April 1923.)

In der 1. Mitteilung zu diesem Thema<sup>1)</sup> wurde über Ester tertärer Alkohole der Terpen- und Sesquiterpen-Gruppe berichtet. Es fragte sich, ob nicht einfachere tertäre Alkohole der aliphatischen und aromatischen Reihe oder Vertreter, die beiden Reihen angehören, ebenfalls Chromsäure-ester zu geben imstande sind und wie es mit der Beständigkeit dieser Ester aussieht. Zu Versuchen in dieser Richtung, die bereits 1913/14 ausgeführt<sup>2)</sup> wurden, verwendeten wir teils bekannte, teils eigens aufgebaute Alkohole.

1) B. 47, 322 [1914].

2) vergl. Dissertat. W. Treibs, Göttingen 1917.

Zur Darstellung der Ester genügte hier nicht einfaches Schütteln mit wäßriger Chromsäure-Lösung wie bei den Terpen- und Sesquiterpenalkoholen. Vielmehr empfahl sich die Einwirkung einer Lösung des Alkohols in Petroläther, Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff oder allenfalls Benzol auf festes Chromtrioxyd. Auch die Umsetzung der organischen Haloide mit Silberchromat war ziemlich allgemein anwendbar.

### 1. Aliphatische Reihe.

Methyl- und Äthylalkohol als einfachste primäre Alkohole und Isopropylalkohol als einfachster sekundärer Vertreter erzeugen, in viel Petroläther<sup>3)</sup> oder Kohlenstofftetrachlorid gelöst, mit einigen Körnchen Chromtrioxyd eine intensiv gelbe Färbung, die gar nicht so unbeständig ist, wie man nach der gewohnten heftigen Einwirkung konz. Lösungen erwarten sollte. Als beispielsweise von Methylalkohol, der nach Zugabe von Natrium frisch abdestilliert war, ein Tropfen in 5 ccm Lösungsmittel bei  $-10^{\circ}$  zur Einwirkung gebracht wurde, machte sich in der augenblicklich orangegelb gewordenen Flüssigkeit erst nach 5 Min. eine Trübung durch Chromichromat bemerkbar, das sich bei Zimmertemperatur dann in starken, braunen Flocken abschied. Es besteht also Aussicht, bei genügend tiefer Temperatur auch diese einfachsten Alkylchromate zu fassen. Ein wenig beständiger erwiesen sich schon die Chromate des Cetyl- und Melissylalkohols, als diese primären Alkohole in Lösung von gereinigtem Schwefelkohlenstoff (Petroläther und Kohlenstofftetrachlorid lösten zu wenig) auf Chromtrioxyd einwirkten.

Chromat des Trimethyl-carbinols: Der einfachste tertiäre Alkohol, das Trimethyl-carbinol,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{OH}$ , wurde aus Methyl-magnesiumjodid in Äther mit Aceton dargestellt und, um alles Wasser zu entfernen, über Ätzkalk destilliert. In Petroläther mit Chromtrioxyd umgesetzt, gab es ein Chromat in Form einer roten, dicken Flüssigkeit, die weder in Kältemischung noch nach Aufnahme in anderen Lösungsmitteln und erneutem Abdunsten erstarren wollte. War das Carbinol nicht stark verdünnt, so setzte sofort heftige, leicht bis zur Feuererscheinung gesteigerte Oxydation ein. Die im Sonnenlichte rapide Zersetzung (Bräunung) erfolgt auch sonst sehr bald, wie ein scharfer Geruch des an sich wohl unflüchtigen Esters und seine Gewichtsabnahme auf der Wage verriet.

Bei kräftigem Erhitzen an offener Luft verpuffte das Produkt mit weißer Flamme; eingeschlossen und erhitzt, sprengte es Glaskrüppchen unter kräftigem Knall. Sogar auf dem siedenden Wasserbad schon versprührt das Chromat. Zur Veraschung ließen wir es darum, nachdem im Vakuum-Exsiccator das Lösungsmittel rasch entfernt war, erst vom Sonnenlicht zersetzen. Schließlich glückte auch eine regelrechte Analyse nach Liebig.

0.1357 g Sbst.: 0.2060 g  $\text{CO}_2$ , 0.1002 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.6778 g Sbst.: 0.2210 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$\text{CrO}_4(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ . Ber. C 41.71, H 7.88, Cr 22.59.

Gef. » 41.41, » 8.26, » 22.31.

Das gleiche neutrale Chromat erhielten wir aus Trimethyl-chlor-methan in Äther oder Petroläther mit Silberchromat. Hierbei fiel auf, daß der Ester, der auf Äthylalkohol lebhaft einwirkt, dem Äther so wenig schadete, der seinerseits von freier Chromsäure heftig angegriffen wird. Das Trimethyl-chlor-methan

<sup>3)</sup> Zu diesem Zwecke wurde Petroläther, den Chromsäure nicht ganz farblos ließ, erst mit starker wäßriger Chromsäure geschüttelt, dann 2-mal über dem Anhydrid destilliert.

war in Chlorwasserstoff-Eisessig durch Einleiten von Isobutylen, und dieser Kohlenwasserstoff nach Ipatiew<sup>4)</sup> durch Überleiten von Isobutylalkohol über Aluminiumoxyd in schwach rotglühender Röhre gewonnen worden.

Chromat des Amylenhydrats: Das nächsthöhere Homologe, das Amylenhydrat  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ , zeigte gegen Chromsäure ein ganz ähnliches Verhalten wie Trimethyl-carbinol. Verwendet wurde ein Präparat der Firma Kahlbaum. Nach vorhergehender Schwärzung zersetzte sich das Chromat auch schon in der Hitze des Wasserbades unter Knattern und Zersprühen. Die Veraschung wurde dann wie vorher ausgeführt.

0.4584 g Sbst.: 0.1370 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$\text{CrO}_4(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ . Ber. Cr 20.14. Gef. Cr 20.45.

Das Chromat wurde leicht verseift, und schon durch Wasser ließ sich der petrolätherischen Lösung des Esters die Chromsäure entziehen. Äther und Eisessig wurden vom Chromat bei gewöhnlicher Temperatur kaum, Alkohol und Chloroform dagegen sofort angegriffen. In dieser leichten Verseifbarkeit und im Verhalten gegen Alkohol steht der Ester im Gegensatz zu seinen kohlenstoff-reicherem Genossen, die vielfach sogar mit Vorteil aus Alkohol umkristallisiert werden können. Reduktionsmittel wie Zinnchlorür und schweflige Säure verwandelten seine rote Farbe augenblicklich in Grün und machten den Alkohol frei.

Bei der Umsetzung von tertiarem Amyljodid mit Silberchromat wirkte das entstandene Chromat sofort auf noch vorhandenes Jodid unter Jodabscheidung ein. Dagegen konnte aus dem Chlorid, wo solche Nebenreaktionen nicht störten, das Chromat leicht erhalten werden.

Chromat des Dimethyl-pentadecyl-carbinols: Wie stark die Neigung zu oxydativem Angriff gehemmt wird, wenn die Chromsäure sich mit einem größeren Radikal verbindet, zeigte sich im Falle des Dimethylpentadecyl-carbinols  $\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ , das wir abweichend von der Darstellung nach Ipatiew und Grabe<sup>5)</sup>, die Palmitylchlorid mit Zinkmethyl umsetzten, aus dem nach S. Holzmann<sup>6)</sup> bereiteten Palmitinsäure-äthylester (1 Mol.) mit Methyl-magnesiumjodid ( $2\frac{1}{2}$  Mol.) in Äther gewannen. Dieses Carbinol bildete, in ätherischer Lösung erst mit essigsäure-haltigem Wasser, dann mit Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen, über geschmolzener Pottasche getrocknet, im Vakuum destilliert (Vorlauf Sdp.<sub>15</sub> 160—185°, Hauptfraktion 185—188°) und aus heißem Aceton umkristallisiert, blendend weiße Nadelchen vom Schmp. 34—35°, wie ihn auch Ipatiew angibt.

0.1267 g Sbst.: 0.3698 g  $\text{CO}_2$ , 0.1645 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}$ . Ber. C 79.91, H 14.17. Gef. C 79.60, H 14.53

Die Petroläther-Lösung dieses Alkohols färbte sich mit wässriger Chromsäure nur gelb, mit festem Chromtrioxyd aber rot. Die beim Abdunsten im Vakuum verbliebene rote Flüssigkeit erstarrte bald zu einer gelbroten, wachsartigen Masse. Sie wurde mehrfach erneut mit Chromtrioxyd in Petroläther behandelt und dann rasch von Petroläther durch Abdunsten an gut wirkendem Abzuge befreit. Die Veraschung verlief dann sehr ruhig.

0.3287 g Sbst.: 0.0409 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$\text{CrO}_4(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$ . Ber. Cr 8.35. Gef. Cr 8.51.

In Alkohol war der unzersetzte Ester sehr schwer löslich. In Aceton löste er sich leicht und erschien beim Verdunsten der gelben Lösung

<sup>4)</sup> B. 36, 1997 [1903]. Die Wasserabspaltung mittels verd. Schwefelsäure ergab weit weniger Isobutylen, dafür um so mehr höhersiedende Polymere.

<sup>5)</sup> C. 1901, II 1201.

<sup>6)</sup> Ar. 236, 440 [1898].

wieder als moosartige Masse. Er schmolz schon bei Handwärme, war recht beständig, wurde aber am Licht schnell braun durch Ausscheidung von Chromichromat.

**Chromate des Linalools und seiner Hydrierungsprodukte:** Die Ester von Tetrahydro-, Dihydrol-linalool und Linalool waren rote Flüssigkeiten. Das ziemlich unbeständige Linalylchromat zeigte die erwartete Zusammensetzung.

0.1346 g Sbst.: 0.0264 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$\text{CrO}_4(\text{C}_{10}\text{H}_{17})_2$ . Ber. Cr 13.32. Gef. Cr 13.42.

Tetrahydro- und Dihydro-linalool wurden durch Hydrierung bzw. Halbhydrierung des Linalools (I, II) (unter Messung des absorbierten Wasserstoffs) mit kolloidalem Palladium nach Paal gewonnen. Die Hydrierung verlief

I.  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}).\text{CH}:\text{CH}_2$ ,

oder II.  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2:\text{C}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_3.\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}).\text{CH}:\text{CH}_2$ ,

deutlich in zwei Phasen; die Kurve im Diagramm der Hydrierungsgeschwindigkeit<sup>7)</sup> zeigte einen ausgeprägten Knick, entsprechend der verschiedenen raschen Aufhebung der beiden Äthylenbindungen.

#### Verschiedene Versuche mit sauerstoff-reicheren Verbindungen.

Früher schon wurden einige Versuche mit sauerstoff-reicheren Verbindungen wie Pinakon, Terpin, Oxy-isobuttersäure, Benzilsäure u. dgl. erwähnt. Im Falle des Citronensäure-triäthylesters wurde mit Chromtrioxyd zwar eine gelbe Tetrachlor-kohlenstoff-Lösung erhalten und im Falle des Traubenzuckers durch gelbrote Chromsäure-Lösung eine tiefrote Färbung hervorgerufen, aber eine Abscheidung einheitlicher Chromate schien auch hier hoffnungslos.

#### 2. Aromatische Reihe.

Im allgemeinen macht eine Phenylgruppe die Chromate unbeständig, wie schon früher<sup>8)</sup> hervorgehoben wurde. Setzt aber ein mitbeteiligtes, größeres aliphatisches Radikal die Löslichkeit in dissoziierenden Medien herab, so können auch Chromate mit Phenylgruppen leicht rein gewonnen werden und gut haltbar sein. Die langsamere Bildung der Chromate fiel in dieser Gruppe auf.

**Versuch mit Methyl-äthyl-phenyl-carbinol:** Diesen tertiären Alkohol gewann A. Klages<sup>9)</sup> aus Acetophenon mit Äthyl-magnesiumbromid. Wir stellten ihn auch, mit gleich guter Ausbeute, durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Methyl-äthyl-keton (mol. Mengen) dar. In ersterem Falle entfernten wir durch Schütteln der ätherischen Lösung mit wäßriger Semicarbazid-Mischung unangegriffenes Acetophenon als Semicarbazon (Blättchen vom Schmp. 200°), in letzterem Falle durch Vakuum-Destillation etwas Brom-benzol als Vorlauf und Diphenyl als Nachlauf, Sdp.<sub>14</sub> 103–105°. Das dicke Öl färbte sich in Lösung lebhaft rot mit Chromtrioxyd. Die starke Zersetzung, zumal am Licht, hinderte eine Abscheidung des Chromates.

**Chromat des Methyl-diphenyl-carbinols:** Erheblich beständiger schon war der Chromsäure-ester des Methyl-diphenyl-carbinols, das in schönen Krystallen aus Benzophenon mit Methyl-magnesiumjodid nach A. Klages<sup>10)</sup> erhalten wurde. Das in Petroläther schwerlösliche Carbinol löste sich in großer Menge, aber langsam, beim Schütteln mit Chromtrioxyd, da das Chromat in Petroläther leicht löslich war. Das rote Öl erstarre nicht.

<sup>7)</sup> W. Treibs, Dissertat., Göttingen 1917, S. 16. <sup>8)</sup> B. 47, 325 [1914].

<sup>9)</sup> B. 35, 3508 [1902]. <sup>10)</sup> B. 35, 2646 [1902].

0.1523 g Sbst.: 0.0236 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . $\text{CrO}_4(\text{C}_{14}\text{H}_{18})_2$ . Ber. Cr 10.87. Gef. Cr 10.60.

Diphenyl-pentadecyl-carbinol und sein Chromat: Die bis dahin noch unbekannte Verbindung  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  gewannen wir durch Einwirkung von Palmitinsäure-ester auf Phenyl-magnesiumbromid in Äther und entfernen den unveränderten Ester durch Verseifung. Bei der Vakuum-Destillation erschien viel Diphenyl in den Fraktionen vom Sdp.<sub>12</sub> 180—290°. Die letzte Fraktion vom Sdp.<sub>12</sub> 290—300° (295°) war eine blau fluoreszierende, gelbe Flüssigkeit und erstarrte langsam. Sie bestand aus dem Carbinol. Von Alkohol in der Hitze leicht gelöst, kam es beim Erkalten fast völlig in Büscheln kurzer, weißer Nadelchen vom Schmp. 49°<sup>11)</sup> heraus. Die alkohol. Lösung fluorescierte schwach blau.

0.1027 g Sbst.: 0.3199 g  $\text{CO}_2$ , 0.1016 g  $\text{H}_2\text{O}$ . $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}$ . Ber. C 85.20, H 11.74. Gef. C 84.95, H 11.07.

Die Chromatbildung verlief ähnlich, wie beim vorigen Carbinol. Die nach längerem Schütteln schließlich dunkelrote Lösung hinterließ beim Eindunsten den Ester als rote zähe Flüssigkeit. Er war außer am hellen Tageslicht ganz beständig, löste sich nur ganz wenig in Alkohol und wirkte auf diesen nicht ein, verhielt sich also ganz ähnlich dem Chromat des Dimethyl-pentadecyl-carbinols.

0.1657 g Sbst.: 0.4875 g  $\text{CO}_2$ , 0.1410 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2150 g Sbst.: 0.0194 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  $\text{CrO}_4(\text{C}_{28}\text{H}_{41})_2$ . Ber. C 77.17, H 9.49, Cr 5.97.

Gef. » 76.95, » 9.52, » 6.17.

Chromat des Triphenyl-carbinols: Diese Verbindung gewann M. Gomberg<sup>12)</sup> aus Triphenyl-methylchlorid in Benzol mit Silberchromat. Wir stellten sie auch aus dem Chlorid<sup>13)</sup> oder besser dem zugehörigen Triphenyl-carbinol<sup>14)</sup> in Benzol-Lösung oder Tetrachlorkohlenstoff-Suspension mit Chromtrioxyd dar. Das Carbinol reagierte langsamer als das Chlorid, doch störte hier das Chlor nicht. Es ließen sich sehr konz., tiefrote Lösungen gewinnen. Der Ester schied sich in schönen, roten Kristallen ab. Oft aber ging die Lösung beim Eindunsten in eine braunrote Masse über, die nur allmählich krystallinisch wurde, das Lösungsmittel fest hielt und beim Aufnehmen keinen Rückstand, etwa von Chromichromat, hinterließ.

0.2455 g Sbst.: 0.0304 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . $\text{CrO}_4(\text{C}_{19}\text{H}_{15})_2$ . Ber. Cr 8.63. Gef. Cr 8.47 (Gomberg fand 9.94).

Der Ester färbte sich schon im Dunkeln allmählich, rasch am Licht braun und verlor langsam an Gewicht. An Wasser gab er beim Schütteln allmählich Chromsäure ab, verhielt sich also hierbei ganz anders wie z. B. Methyl-fenethyl-chromat, dem selbst wässrige schweflige Säure nichts an-

<sup>11)</sup> Nach H. Ryan und Th. Dillon, C. 1913, II 2049, Prismen vom Schmp. 47—48° aus Petroläther.

<sup>12)</sup> B. 35, 2402 [1902]; vergl. dazu H. Wienhaus, B. 47, 322 [1914].

<sup>13)</sup> Bereitung nach Norris und Sanders, Am. 25, 54 [1901]. Aus den Mutterlaugen wurde zunächst Triphenyl-carbinol und nach Vakuum-Destillation noch Triphenyl-methan erhalten.

<sup>14)</sup> Triphenyl-carbinol (2.6 g) blieb, mit Chromtrioxyd (2 g) in Eisessig 15 Min. bis zur Grünfärbung erhitzt, zu erheblichem Betrage unangegriffen. Es kann auch nach E. und O. Fischer, B. 14, 1944 [1881], aus Triphenyl-methan mit Chromsäure in vorzüglicher Ausbeute dargestellt werden.

haben kann. Das steht im Einklang mit den bekannten Dissoziationserscheinungen und der Existenz des Triphenyl-methyls. Alkohol löste das Chromat in der Kälte nur wenig; in der Hitze wurde die Lösung braun und grün (Aldehydgeruch); beim Erkalten kamen die Krystalle des Triphenyl-carbinols heraus. Dieses machte auch den Hauptteil vom Zersetzungspunkt des Chromats beim trocknen Erhitzen aus. Chlorwasserstoff verwandelte das in Alkohol gelöste Chromat in Triphenyl-methylchlorid, das durch Zusatz von Äther fest abgeschieden und durch den Schmelzpunkt und die Fähigkeit, mit Silberchromat den Ester zurückzubilden, als solches festgestellt wurde.

**250. Wilhelm Traube: Zur Kenntnis der alkalischen Kupferoxyd-Lösungen (III).**

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

(Eingegangen am 8. Mai 1923.)

In zwei vorangehenden Arbeiten<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß man bei den mit Hilfe von Polyhydroxylverbindungen oder von Verbindungen des Biuret-Typus herstellbaren alkalischen Kupferoxyd-Lösungen die Alkalihydroxyde durch Tetraalkyl-ammoniumhydroxyde und auch durch Metall-ammin-hydroxyde, wie Cupri-tetrammin- und Cupri-äthylendiamin-hydroxyd ersetzen kann. Beim Zusammentreffen der Polyhydroxylverbindungen sowie der biuret-artig konstituierten Verbindungen mit den zuletzt genannten beiden Basen entstehen auf diese Weise Verbindungen mit verschiedenartig im Molekül — nämlich sowohl im Anion wie im Kation — gebundenem Kupfer. Folgende Verbindungen wurden isoliert:  $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O})_2\text{Cu}]$ ,  $[\text{Cu}(\text{en})_2][(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{H}_8)_2\text{Cu}]$  und  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{H}_8)_2\text{Cu}]$ . Bei den beiden Biuret-Derivaten schienen die Konstitution der Verbindungen bzw. die Bindungsverhältnisse der beiden Kupferatome noch besonders aus ihrer charakteristischen rotvioletten Färbung hervorzugehen, die zustande kommt durch Mischung der blau-violetten Farbe des Cupri-ammin-Kations mit der roten Farbe, wie sie den Kupfer im Anion komplex gebunden enthaltenden Kupfer-Alkali-Verbindungen des Biurets eigentlich ist.

Von verschiedenen Fachgenossen sind mir gegenüber Zweifel geäußert worden, ob die obigen und analogen Verbindungen tatsächlich den vorhin angeführten Formeln gemäß konstituiert, oder ob nicht auch andere Möglichkeiten in Betracht zu ziehen seien. Ich habe mich daher bemüht, durch Beibringung neuen experimentellen Materials meiner Auffassung eine weitere Stütze zu geben. Dies ist mir durch Darstellung zweier neuer Biuret-Derivate von besonders charakteristischen Eigenschaften jetzt möglich geworden.

Wenn in den obigen beiden Biuret-Salzen das Kalium des Schiffschen Kalium-kupfer-biurets,  $\text{K}_2[(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{H}_8)_2\text{Cu}]$  durch den  $[\text{Cu}(\text{en})_2]$ -resp. den  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ -Komplex ersetzt erscheint, so wurde jetzt durch Zusammenbringen von Biuret in ammoniakalischer Lösung gleichzeitig mit Kupferhydroxyd und Silberoxyd ein rein rot gefärbtes Salz erhalten, in dem an Stelle des Kaliums des Schiffschen Kalium-kupfer-biurets zweifellos der Silber-diammin  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$ -Komplex getreten ist. Die Ver-

<sup>1)</sup> B. 54, 3220 [1921], 55, 1899 [1922].