

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].

bindung ist der Analyse nach aus 2 Mol. Biuret, 4 Mol. Ammoniak und je 1 Mol. Silberoxyd und Kupferhydroxyd entstanden. Aus ihrer rein roten, keine blaue oder violette Nuance aufweisenden Farbe geht zwingend hervor, daß sie keinen Cupri-tetrammin-Komplex enthält, sondern daß alles Kupfer im Anion, d. h. ebenso wie im gleichfalls rein rot gefärbten Kalium-kupfer-biuret gebunden ist. Andererseits enthält das Salz den aus vielen Verbindungen bekannten  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$ -Komplex. Die Rolle, die dieser bekanntlich stark elektropositive Komplex bei der Entstehung des neuen Salzes spielt, kann nur diejenige sein, die sonst vom Kalium oder Natrium bzw. von deren Hydroxyden übernommen wird, indem nur durch vorhergehende Bindung an eine starke Base das Biuret-Molekül überhaupt die Fähigkeit erlangt, Kupferoxyd aufzulösen, bzw. Kupfer anionogen zu binden. Ich glaube nicht, daß die Zusammensetzung und die Eigenschaften des neuen sehr gut kry stallisierenden und sehr leicht darstellbaren Salzes anders als durch die Formel  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2][(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2\text{Cu}]$  ausgedrückt werden können, nach der das Salz eben als völliges Analogon das gleich gefärbten Kalium-kupfer-biurets  $\text{K}_2[(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2\text{Cu}]$ , erscheint. Die durch die Darstellung des neuen Salzes über allen Zweifel hinaus festgestellte Fähigkeit der stark basischen Metall-ammin-hydroxyde, die fixen Alkalien bei der Darstellung alkalischer Kupferoxyd-Lösungen vertreten zu können, ist natürlich auch eine neue Stütze für die von mir abgeleitete Formulierung der lediglich Kupfer als Schwermetall enthaltenden Salze der Biuret- und Polyhydroxyl-Verbindungen, speziell auch der bei der Auflösung der Cellulose in Cupri-ammin-hydroxyden sich bildenden Cellulose-kupfer-Verbindungen, die den Gegenstand meiner früheren Untersuchungen bildeten.

Als ein weiteres Salz der neuen Reihe wurde ferner ein Silber-äthylen-diamin-cupri-biuret  $[\text{Ag}(\text{en})_2][(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2\text{Cu}]$  dargestellt, das ebenfalls rein rot gefärbt und durch große Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist.

#### Beschreibung der Versuche.

**Silber-diammin-cupri-biuret:** 1.4 g Biuret (2 Mol.-Gew.) wurden mit 10 ccm eines etwa 10-proz. wässrigen Ammoniaks übergossen und dem Gemisch das aus 2 g Silbernitrat (ca. 2 Mol.-Gew.) frisch gefällte und gut ausgewaschene Silberoxyd zugefügt. Schon in der Kälte trat völlige Lösung sowohl des Biurets wie des Metalloxyds ein. Zu der Lösung fügte man darauf 0.56 g Kupferhydroxyd, das ebenfalls und zwar mit Purpurfarbe in Lösung ging. Blieb die Flüssigkeit nunmehr einige Stunden bei 0° stehen, so schieden sich kompakte rote Krystalle ab, deren Menge etwa 2.5 g betrug. Nach dem Trocknen auf Ton zeigten die Krystalle, beiderseits schief abgeschnitte Prismen, eine granatrote Farbe.

Für die Analyse darf das Trocknen der Substanz auf Ton nicht zu lange fortgesetzt werden, da sie an der Luft leicht Ammoniak abgibt. Aus diesem Grunde wurde die Bestimmung des Stickstoffs auch nicht nach Dumas, sondern nach Kjeldahl vorgenommen. Das Salz, das in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, kann aus erwärmer ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung umkristallisiert werden. Zum Umkristallisieren von 2.5 g des Salzes verwendete man 10 ccm 10-proz. Ammoniak, in dem das aus 0.5 g Silbernitrat ausgefällte Silberoxyd aufgelöst war. Sorgt man durch Abkühlung und durch Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstäbe für rasche Krystallabscheidung, so wird ein Krystallpulver erhalten von der Farbe etwa des Quecksilberjodids.

0.2722 g Sbst.: 0.0730 g  $\text{CO}_2$ , 0.1096 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3913 g Sbst.: 0.1040 g  $\text{NH}_3$ . — 0.6704 g Sbst.: 0.2867 g  $\text{AgCl}$ , 0.0813 g  $\text{CuO}$ .

$C_4H_{18}N_{10}O_4CuAg_2 + 6H_2O$ . Ber. C 7.30, H 4.60, N 21.30, Cu 9.67, Ag 32.81.  
Gef. » 7.32, » 4.51, » 21.91, » 9.69, » 32.19.

Silber-äthylendiamin-cupri-biuret: 1.4 g Biuret wurden mit 21 ccm einer 10-proz. Äthylendiamin-Lösung übergossen, in der es sich nur zum Teil auflöste. Fast völlige Lösung trat aber ein, als dem Gemisch das aus 2 g Silbernitrat gefällte Oxyd und außerdem 0.75 g Kupferhydroxyd zugefügt wurde. Die Flüssigkeit wurde durch Asbest filtriert und verblieb dann im Hochvakuum über Schwefelsäure, bis der Rückstand zu krystallisieren begann, was nach wenigen Stunden der Fall war. Die Krystalle, kurze Säulen, die eine rubinrote Farbe zeigten, lösten sich leicht wieder in Wasser. Ausbeute 1.2 g.

0.2758 g Sbst. (nach dem Trocknen auf Ton): 0.1592 g  $CO_2$ , 0.0978 g  $H_2O$ . — 0.1482 g Sbst.: 28.8 ccm N (23°, 764 mm). — 0.7127 g Sbst.: 0.3213 g  $AgCl$ , 0.0898 g  $CuO$ .  
 $C_8H_{22}N_{10}O_4CuAg_2 + 2H_2O$ . Ber. C 15.07, H 4.11, N 21.97, Cu 9.96, Ag 33.83.  
Gef. » 15.75, » 3.97, » 22.14, » 10.07, » 33.93.

Auf meine »Bemerkungen zu der Arbeit von K. Heß und E. Meßmer: Zur Kenntnis der Cellulose-Kupfer-Verbindungen«<sup>2)</sup> haben diese Autoren eine »Erwiderung« veröffentlicht<sup>3)</sup>. Um zu zeigen, welcher Wert dieser »Erwiderung« beizumessen ist, sei nur folgendes festgestellt: Die Autoren schreiben gleich auf den ersten Zeilen: wenn einmal eine chemische Wechselwirkung zwischen einer Polyhydroxylverbindung und Cupri-tetramminhydroxyd festgestellt sei, »so kommt selbstverständlich nur Alkoholat-Bindung des Kupfers in Frage«. Abgesehen von der leicht mißzuverstehenden Ausdrucksweise — denn es handelt sich zunächst nicht um Alkoholat-Bindung des Kupfers, sondern um Bildung eines Alkoholates unter Beteiligung des Kupfer-tetrammin-hydroxyds als basischem Bestandteil —, ist diese Behauptung ungefähr das Gegenteil dessen, was die Autoren früher als ihre Meinung über den fraglichen Punkt geäußert haben. Sie sagten in ihrer ersten Arbeit<sup>4)</sup>: »welcher Art diese Verbindungen sind, läßt sich noch nicht genau übersehen« und »wir glauben wohl, daß der Kohlenhydrat-Rest in den Kupfer-Verbindungen ringförmig eintritt« und in ihrer späteren Arbeit<sup>5)</sup>: »für die Frage nach dem Charakter des Kupfer-Komplexes kamen zwei<sup>6)</sup> Möglichkeiten in Betracht: Es konnte sich um eine Base<sup>6)</sup> handeln, es konnte indessen auch ein Salz<sup>6)</sup> vorliegen. Die Entscheidung<sup>6)</sup> wurde durch das Verhalten der Biose-anhydrid-Verbindung im elektrischen Strom möglich<sup>6)</sup>.« Nachdem ich nun in meinen »Bemerkungen« gezeigt hatte, daß die von den Autoren angestellten »entscheidenden« elektrolytischen Versuche über eine Alkoholat-(Salz-)Bildung gar nichts aussagten, ist diese selbe Alkoholat-(Salz-)Bildung für die Hrn. Heß und Meßmer auf einmal »selbstverständlich« gewesen. Diese obige Behauptung bedeutete für mich noch besonders deshalb eine nicht geringe Überraschung, als es gerade den Gegenstand meiner Arbeiten gebildet hatte, das nichts weniger als selbstverständliche Eintreten einer Alkoholat-Bildung beim Zusammentreffen der Metall-ammin-hydroxyde mit Polyhydroxylverbindungen zu beweisen. Die weiteren Ausführungen von Heß und Meßmer in ihrer »Erwiderung« fordern nicht minder eine kritische Betrachtung heraus. Angesichts des kostbaren Raumes dieser Zeitschrift sehe ich von einer solchen

<sup>2)</sup> B. 56, 268 [1923].

<sup>4)</sup> B. 54, 839 [1921].

<sup>6)</sup> Von mir durch Sperrdruck hervorgehoben.

<sup>3)</sup> B. 56, 587 [1923].

<sup>5)</sup> B. 55, 2437 [1922].

aber ab und verweise nur nochmals auf meine »Bemerkungen«. Wer dieselben nach der Lektüre der »Erwiderung« durchliest, dürfte finden, daß sie trotz der »Erwiderung« oder vielmehr gerade im Hinblick auf die »Erwiderung« nichts von ihrer Aktualität eingebüßt haben.

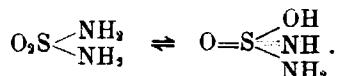
Hrn. Dr. P. Baumgarten sage ich für die mir bei der Ausführung der hier beschriebenen Versuche geleistete wertvolle Hilfe auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

**251. Wilhelm Traube und Emil Reubke: Zur Kenntnis des Sulfamids.**

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

(Eingegangen am 8. Mai 1923.)

Das Sulfamid,  $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ , ist, wie die Versuche von Hantzsch und Holl<sup>1)</sup> zeigten, in wäßriger Lösung ein Nichtelektrolyt. Andererseits war aber bekannt, daß das Sulfamid insofern einen gewissen Säurecharakter zeigte, als es sich mit einigen Schwermetalloxyden zu schwerlöslichen, salzartigen Verbindungen vereinigte<sup>2)</sup>. Unsere nachstehend mitgeteilten Versuche zeigen, daß Sulfamid, und zwar auch in wäßrigen Lösungen, sich unter dem Einflusse starker Basen — jedenfalls im Sinne der folgenden Gleichung — in eine *aci*-Form umzulagern vermag:



Die erste Beobachtung, die auf die Existenz einer solchen Säure-Form des Sulfamids hindeutete, verdanken wir Franklin und Stafford<sup>3)</sup>, die vor längerer Zeit mitteilten, daß Sulfamid sich in verflüssigtem Ammoniak löst und daß eine solche Lösung ein erhebliches elektrisches Leitvermögen zeigt. Wir konnten im Anschluß hieran die bisher nicht bekannte Tatsache feststellen, daß Sulfamid beim Zusammentreffen mit trocknem Ammoniakgas dieses bereits bei gewöhnlicher Temperatur in großen Mengen zu absorbieren und damit flüssige Ammoniakate zu bilden vermag. Zur Darstellung von Lösungen des Sulfamids in flüssigem Ammoniak braucht man daher nicht, wie Franklin und Stafford es vorschrieben, von vorher verflüssigtem Ammoniak auszugehen. Bei  $+20^\circ$  vermag 1 Mol.-Gew. Sulfamid fast 1.5 Mol.-Gew. Ammoniak zu binden, bei  $-20^\circ$  mehr als 5 Mol.-Gew. Ein bei  $0^\circ$  dargestelltes Ammoniakat, das auf 1 Mol. Sulfamid annähernd 3 Mol. Ammoniak enthielt, zeigte bei einem von uns angestellten Versuche einen Widerstand von 6.9 Ohm. Zum Vergleich stellten wir im gleichen Meßgefäß den Widerstand einer bei  $0^\circ$  gesättigten wäßrigen Sulfamid-Lösung fest, der sich zu 910 Ohm ergab, also etwa 150-mal größer. Hierzu ist allerdings zu bemerken, daß die bei  $0^\circ$  hergestellte gesättigte wäßrige Sulfamid-Lösung weniger Sulfamid enthielt als das obige bei  $0^\circ$  dargestellte Sulfamid-Ammoniakat.

Auch für die wäßrige Lösung des Sulfamids läßt sich durch Leitfähigkeitsbestimmungen die Existenz einer ionen-bildenden Form des-

<sup>1)</sup> B. 34, 3430 [1901].

<sup>2)</sup> W. Traube, B. 26, 607 [1893].

<sup>3)</sup> Am. 28, 95 [1902].