

der normalerweise in dem Auftreten ätherischer Öle und verschiedener Zuckerarten erkennbar wird. Von hohem biologischem Interesse ist die von van der Haar experimentell bewiesene Verwandtschaft zwischen Saponinen und Cholesterin. Nehmen wir dazu die neuerdings von A. Windaus<sup>16)</sup> durch die Überführung des Pseudocholestans in Cholansäure aufgefundene Brücke zwischen Cholesterin und Cholsäure<sup>17)</sup>, so eröffnen sich enge genetische Zusammenhänge pflanzlicher und tierischer Stoffwechselprodukte.

**Liebermannsche Reaktion der Sarsasaponine und ihrer Abbauprodukte.**

Substanz	Spur Sbst. in 2 ccm Essigsäure anhydrid + Spur $H_2SO_4$	Spur Sbst. in 2 ccm Essigsäure-anhydrid + 1 Tropfen $H_2SO_4$
Saponin A	violett, blaugrün, grün, braun (mit grüner Fluoreszenz)	violett, grün, braun (schnelle Abtönung)
Saponin B	violett, grün, braun (mit grüner Fluoreszenz)	violett, grün, braun
Sapogenin $C_{26}H_{42}O_3$	langsam gelb mit grünlicher Fluoreszenz, allmählicher Übergang in braun	gelb, grüngelb, braun
Mit Wasserdampf flüchtiges Terpen	violett, blauviolett, braun-gelb, braun	blauviolett, braun (rascher Übergang)
Mit Wasserdampf nicht flüchtig. Teil d. Zinkstaub-Destillation	rotviolett (anhaltend), violett-rot, braun	rotviolett, braun.

**436. H. P. Kaufmann und W. Mohnhaupt: Zur Theorie der Bildung des Cuprens (Acetylen-Kondensationen, II.).**

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1923.)

Zu den am leichtesten eintretenden Kondensationsreaktionen des Acetylens gehört die Bildung des als Cupren bezeichneten amorphen Stoffes, der sich bei Berührung des Gases mit Kupfer oder Kupferverbindungen bei Temperaturen von 230—300° bildet. Seine physikalischen Eigenschaften, vor allem seine außerordentlich große Oberflächenwirkung<sup>\*</sup> (Cupren soll nach A. Wohl<sup>1)</sup> Nitro-glycerin in nahezu 4-mal größerer Menge absorbieren als Kieselgur) und seine Beständigkeit gegenüber chemischen Einflüssen, legen den Gedanken einer Verwendung zu technischen Zwecken nahe<sup>2)</sup>.

Cupren ist kein einheitlicher Stoff. Unter dieser Bezeichnung muß vielmehr ein Gemenge von Kondensationsprodukten des Acetylens verstanden werden, dessen Zusammensetzung Schwankungen unterworfen ist. Die empirische Formel wechselt von  $(C_{11}H_{10})_x$  bis  $(C_{15}H_{10})_x$ . Der geringe Verlust an

<sup>16)</sup> B. 52, 1915 [1919].

<sup>17)</sup> Siehe auch K. Schewen, »Über den Saponin-Charakter der Cholsäure«, in Roberts Beiträgen zur Kenntnis der Saponin-Substanzen, Verlag Enke, 1917, S. 138.

<sup>1)</sup> Schweiz. Patent 89 562 [1921].

<sup>2)</sup> D. R. P. 167 789, 205 705, 378 288, 378 356, Schweiz. P. 95 237.

Wasserstoff macht sich in dem Auftreten eines in sehr kleinen Mengen gebildeten öligen Produktes bemerkbar, das dem Cupren anhaftet und ihm in ungereinigtem Zustand einen charakteristischen Geruch verleiht. Bei manchen Versuchen war bei längerer Versuchsdauer dieses Öl in Form von Tröpfchen in den kälteren Stellen der Apparatur zu beobachten und zwar stets dann, wenn die Analyse des gebildeten Cuprens wasserstoffarme Verbindungen anzeigte. Die Farbe wechselt. Wir haben hellgelbe (besonders bei mit durch Eisen aktivierten Kupferverbindungen dargestelltem Cupren) bis dunkelbraune Produkte erhalten. Das technisch gewonnene Material<sup>3)</sup> ist durchweg dunkel gefärbt und feinflockig, falls es nicht durch Arbeiten unter Druck für besondere Zwecke in dichten Stücken, die dem Kork außerordentlich ähneln, dargestellt wird.

Die Konstitution der als Cupren bezeichneten Kohlenwasserstoffe ist noch unklar. Der eine von uns konnte in Gemeinschaft mit M. Schneider<sup>4)</sup> durch Oxydation mit Salpetersäure Mellitsäure erhalten. Auch Bromderivate, aus Cupren und elementarem Brom unter Benutzung geeigneter Überträger dargestellt, lieferten das gleiche Oxydationsprodukt. Es steht somit eine cyclische Konfiguration fest. Die bei der Oxydation die Carboxylgruppen der Mellitsäure liefernden Substituenten können nicht aliphatischer Natur sein; denn für gesättigte Seitenketten ist der Prozentgehalt des Wasserstoffs zu klein. Ungesättigte Reste müßten eine leichte Brom-Addition ermöglichen, was nicht der Fall ist. Wir kommen daher zur Annahme einer rein aromatischen Struktur.

Bei der Frage nach der Konstitution des Cuprens erscheint der Chemismus der Bildung in erster Linie als von Wichtigkeit. Cupren entsteht keineswegs mit allen Kupferverbindungen in gleich günstiger Weise. Bevorzugt werden sauerstoff-haltige, vor allem das Oxyd und das Oxydul. H. Alexander<sup>5)</sup> hat zwar mit reduziertem Elektrolytkupfer Cupren erhalten, doch konnten Sabatier und Senderens<sup>6)</sup> mit Kupfer in Draht- und Blättchenform, desgl. mit frisch reduziertem Metall, auch bei sehr langer Versuchsdauer nennenswerte Ausbeuten nicht erzielen. Daß bei der Bildung des Cuprens der Sauerstoff eine Rolle spielt, indem er dem Kupfer eine »eigentümliche Aktivität« verleiht, haben auch Gooch und Baldwin<sup>7)</sup> angenommen. Auf dieser Erkenntnis fußt weiterhin die Darstellungsmethode von L. Horwitz<sup>8)</sup>, der durch Mischung des Acetylens mit Luft oder elementarem Sauerstoff oder Zugabe von sauerstoff-abgebenden Stoffen zur Kontaktmasse besonders günstige Ausbeuten erzielte. Als wir nun unter Verwendung von reinstem Acetylen (aus Äthylenbromid) und frisch reduziertem Kupfer exakteste Versuche anstellten, kamen wir zu dem Ergebnis, daß bei Abwesenheit von Sauerstoff Cupren sich überhaupt nicht bildet.

Das aus Äthylenbromid und alkohol. Kalilauge nach Sabanejew<sup>9)</sup> dargestellte Gas passierte zunächst Absorptionsgefäße, die mitgerissene Alkoholdämpfe zurückhielten, dann eine Röhre mit mäßig erhitztem Natronkalk, darauf mehrere Waschflaschen mit alkalischer Pyrogallol-Lösung, schließlich eine Batterie von Trockengefäßen (Natronkalk, Atznatron, Phosphorpentoxyd). Das verwandte Kupfer war zerkleinertes Elektrolytkupfer, das in völlig sauerstoff-freiem Wasserstoff-Strom redu-

<sup>3)</sup> Der Sprengluft-Gesellschaft, Berlin, und den Lonza-Werken, Basel, sind wir für Überlassung größerer Mengen von Cupren zu Dank verpflichtet.

<sup>4)</sup> B. 55, 267 [1922].      <sup>5)</sup> B. 32, 2381 [1899].

<sup>6)</sup> C. r. 130, 250 [1900].      <sup>7)</sup> Z. a. Ch. 22, 236 [1900].

<sup>8)</sup> D. R. P. 205 705.      <sup>9)</sup> A. 178, 111 [1875], 191, 368 [1878].

ziert wurde. Die Zuleitung des Wasserstoffs war mit der Acetylenquelle derart verbunden, daß bei Beginn des Versuches durch Öffnen eines Dreiweghahns der Wasserstoff durch Acetylen verdrängt werden konnte. Als Reaktionsgefäß diente eine U-förmige Röhre, die im Ölbad nach und nach auf 300° erhitzt wurde. Bei Berührung des Kupfers mit dem Acetylen wurde der Glanz des ersteren um eine Schattierung dunkler, doch war von sonstigen Veränderungen auch bei längerer Versuchsdauer nichts zu bemerken. Wurden nunmehr einige Luft- oder Sauerstoffblasen dem Acetylen-Strom beigemischt, so zeigte sich bald auf der Oberfläche des Metalles die Bildung des Cuprens in Form einer schwammigen Masse.

Es spielt also bei der Cupren-Bildung der Sauerstoff eine große Rolle. Wenn bei früheren Versuchen mit metallischem Kupfer Cupren sich gebildet hat, so beweist dies, daß die benutzten Ausgangsmaterialien nicht völlig rein waren, wie es bei Verwendung des aus Calciumcarbid entwickelten Acetylens oder bei geringen Undichtigkeiten technischer Apparaturen leicht der Fall ist. Da das Cupren sauerstoff-frei ist und auch Oxydationsprodukte nicht nachgewiesen wurden, so muß der einmal vorhandene Sauerstoff stets von neuem an der Reaktion beteiligt sein. Man könnte an eine primäre Bildung von Diacetylen denken, das sich nach N. Caro<sup>10)</sup> leicht polymerisiert. Verliefe jedoch die Reaktion allein in diesem Sinne, so müßte eine dauernde Zufuhr des Sauerstoffs nötig sein, Wasser auftreten und der Prozentgehalt des Cuprens an Wasserstoff geringer sein, als er es in der Tat ist. Eine Umsetzung des gebildeten Wassers mit metallischem Kupfer (die selbst bei Weißglut nur in sehr geringem Maße vor sich geht) und sekundäre Reduktion der Kohlenwasserstoffe durch den gebildeten Wasserstoff ist unwahrscheinlich. Zum mindesten kommt einer derartigen Oxydation des Acetylens und dem geschilderten, sekundären Reaktionsverlauf, der mit der Entstehung der obenerwähnten öligen Kohlenwasserstoffe in Verbindung gebracht werden könnte, eine untergeordnete Bedeutung zu. Wir ziehen eine andere Erklärung vor.

Bei zahlreichen Reaktionen mit anorganischen Stoffen äußert das Acetylen beträchtliche additionelle Eigenschaften. Dies gilt z. B. für Metalloxyde und Metallsalze, vor allem des Kupfers. Berthelot<sup>11)</sup> und besonders Chavastelon<sup>12)</sup> haben derartige Verbindungen (z. B.  $C_2H_2$ ,  $Cu_2Cl_2$ ;  $C_2H_2$ ,  $Cu_2Cl_2$ ,  $Cu_2O$ ;  $C_2H_2[(Cu_2Cl_2)_2, KCl]_2$  usw.) in großer Zahl beschrieben. Auch bei der Fällung von ammoniakalischen Kupferchlorür-Lösungen mit Acetylen sind Verbindungen isoliert worden, die neben der Substituierbarkeit des Acetylen-Wasserstoffs unter Bildung des Cupro-acetylids Additionsreaktionen erkennen lassen, so z. B.  $C_2H_2$ ,  $Cu_2O$  (Reboul<sup>13)</sup>). Wir nehmen nun bei der Cupren-Bildung eine derartige, sich primär abspielende Anlagerung an, die bei reinem Kupfer und reinem Acetylen nicht eintritt. Daß Sauerstoff enthaltende Kupferacetylde unbeständig sind, ist bekannt. Sie zerfallen bei längerer Aufbewahrung oder bei Zersetzung mit verd. Säuren, wie Söderbaum<sup>14)</sup> für die Cupriacetylde nachwies, in »humin-artige« Massen, die nach unseren Versuchen in ihrem chemischen Verhalten Unterschiede gegenüber dem Cupren nicht erkennen lassen. Die bei der Cupren-Bildung entstehenden Acetylde erfahren eine alsbaldige Umwandlung in analoger Weise. Ob diese lediglich eine Polymerisation ist, oder ob sie mit der Entstehung wasserstoff-ärmerer Stoffe verknüpft ist, kann

<sup>10)</sup> Verhandl. Ver. Gewerbefl. 1908, 255.    <sup>11)</sup> C. r. 129, 369 [1899].

<sup>12)</sup> C. r. 126, 1810, 127, 68 [1898], 130, 1634, 1764, 131, 48 [1900].

<sup>13)</sup> C. r. 54, 1229 [1862].    <sup>14)</sup> B. 30, 760 und 814 [1897].

nicht entschieden werden, da die Frage nach der Herkunft der gleichzeitig, allerdings in sehr geringer Menge, beobachteten wasserstoff-reicheren Destillationsprodukte vorläufig noch offen bleibt. Die oben gezogene Parallele gibt uns trotzdem eine genügende Klarheit über den Chemismus der Cupren-Bildung: primäre Bildung von Additionsverbindungen des Acetylens mit Kupferoxyd oder -oxydul und sofortige pyrogene Zersetzung derselben. Möglicherweise spielen dabei die geringen Temperaturschwankungen, die das Einleiten eines raschen Acetylen-Stromes verursacht, eine Rolle. Da das bei der Zersetzung des Acetylids regenerierte Oxyd stets von neuem in die Reaktion eintritt, so braucht die Menge des Sauerstoffs (bei Verwendung von Kupfer) nicht groß zu sein. Die sich bildenden und wieder zerfallenden Acetylde geben eine Erklärung für die eigentümliche Erscheinung, daß das anfangs in kleiner Menge am Boden des Gefäßes liegende Kupfer, der »Katalysator«, nach Beendigung des Versuches in allen Teilen des Reaktionsproduktes, das den zur Verfügung stehenden Raum völlig ausfüllt, zu finden ist. Daß von den Metallen vor allem das Kupfer zu der beschriebenen Reaktion geeignet ist, liegt darin begründet, daß sich Oxyd und Acetylid gleichmäßig leicht bilden.

Das beim Zerfall der durch Addition entstandenen Acetylde auftretende Acetylen muß besonders reaktionsfähig sein: eine »Aktivierung« durch primäre Bindung von Valenzüberschüssen und darauffolgende Aufspaltung der Additionsverbindung. Infolgedessen sind die sich abspielenden Reaktionen weit tiefer greifend als die pyrogene Umwandlung des Acetylens allein, die trotzdem höhere Temperaturen verlangt, und führen unter Bildung stabilster Verbindungsformen zu dem reaktionsträgen Cupren, dessen rein aromatische Natur somit verständlich ist.

#### 437. Euklid Sakellarios: Über einige Doppelsalze der Diazoverbindungen mit Blei(4)-chlorid.

(Eingegangen am 1. September 1923.)

Diazoniumhaloid-Doppelsalze, im besonderen solche mit Metallchloriden, sind in zahlreichen Vertretern bekannt; sie lassen sich, soweit sie wissenschaftlich bearbeitet sind, in drei Klassen einteilen: 1. Salze, die auf 1 Mol des Metallhaloids 1 Mol des Diazoniumhaloids gebunden enthalten; es sind dies die von Hantzsch<sup>1)</sup> entdeckten und beschriebenen Salze  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$  und  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$ , sowie die von P. Grieß<sup>2)</sup> erwähnte Verbindung  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$ ; 2. Salze, welche auf 1 Mol des Metallhaloids 2 Mole Diazoniumhaloid gebunden enthalten; dieser Klasse gehört das  $\text{SnCl}_4$ -Doppelsalz des Diazoniumchlorids an, welches von Grieß<sup>3)</sup> aufgefunden und beschrieben wurde, und ferner das schon längst bekannte und ebenfalls von Grieß (l. c.) entdeckte Platinchloridsalz des Diazoniumchlorids. Letzterem gibt der Entdecker die Formel  $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{HCl}$ ,  $\text{PtCl}_2$ , jedoch stimmt der Platingehalt dieser Verbindung mit einer solchen Formulierung nicht überein, sondern mit  $(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl})_2$ ,  $\text{PtCl}_4$ , und in der Tat wird das Salz in der neueren Literatur<sup>4)</sup> auch mit dieser Formel erwähnt. 3. Diazoniumhaloid-Salze, die auf 1 Mol des Diazoniumhaloids

1) B. 28, 1743 [1895], 33, 2544 [1900]. 2) A. 137, 52.

3) B. 18, 965 [1885]. 4) Hantzsch, B. 28, 1742 [1895]; Beilstein, IV 1517.