

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 151, Heft 6—8

18. Oktober 1938

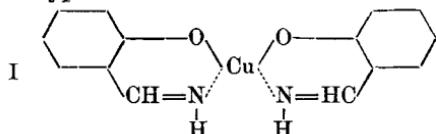
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Innere Komplexsalze hydroxylierter Säureamide (Zur Theorie der Biuretreaktion I)

Von Paul Pfeiffer und Heinrich Glaser

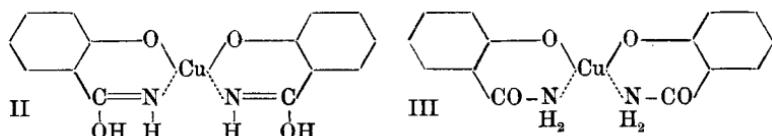
(Eingegangen am 12. August 1938)

Im Bonner Chemischen Institut sind in den letzten Jahren zahlreiche innere Komplexsalze dargestellt worden¹⁾, die sich auf den Grundtypus



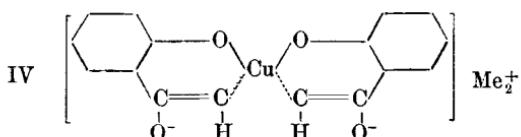
zurückführen lassen. In dieser Verbindung können die beiden Benzolkerne substituiert oder auch durch Naphthalinkerne ersetzt sein; vor allem können die CH- und NH-Gruppen alkyliert bzw. aryliert sein. Auch sind in vielen dieser Verbindungen die N-Atome durch Kohlenstoffbrücken miteinander verknüpft.

Es lag nun der Gedanke nahe, Komplexsalze darzustellen, die sich vom Grundtypus I durch Ersatz der H-Atome der CH-Gruppen durch Hydroxyle ableiten, die also der Grundformel II entsprechen, die in tautomerer Schreibweise auch nach III formuliert werden können:



¹⁾ Z. B. P. Pfeiffer, Th. Hesse, H. Pfitzner, W. Scholl u. H. Thielert, J. prakt. Chem. [2] 149, 217 (1937).

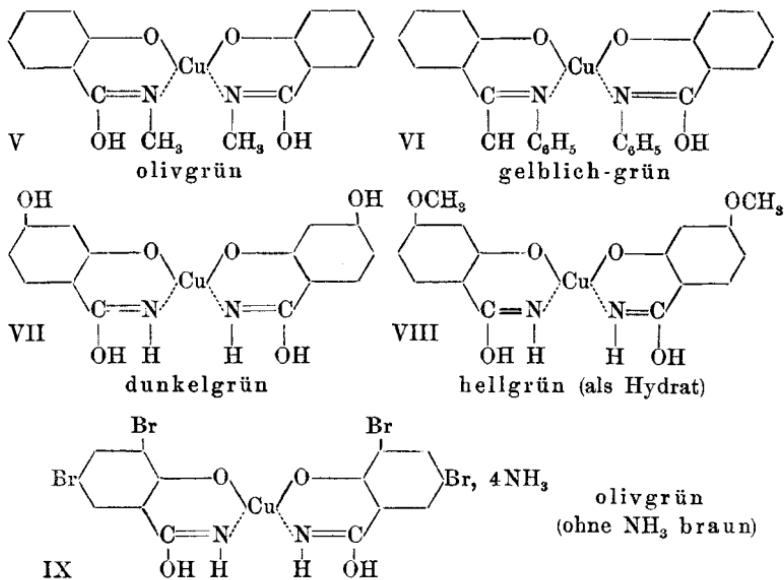
Von diesen säureartigen Verbindungen sollten sich tief-farbige Alkalosalze der Formel IV ableiten:



Wie aus dem folgenden hervorgeht, haben sich solche Komplexsalze mit negativem kupferhaltigem Komplexion in der Tat darstellen lassen. Sie zeigen konstitutionelle Beziehungen zu den Kupferalkaliverbindungen des Biurets und verwandter Substanzen.

Die recht einfach gebauten Kupferkomplexsalze des Typus II bzw. III werden dadurch erhalten, daß man zu einer Lösung eines o-Oxysäureamids in Methylalkohol eine methylalkoholische Lösung von Tetramminkupferacetat gibt, oder aber dadurch, daß man eine Lösung des o-Oxysäureamids in verd. wäßrigem Alkali mit einer wäßrigen Lösung von Kupferacetat versetzt.

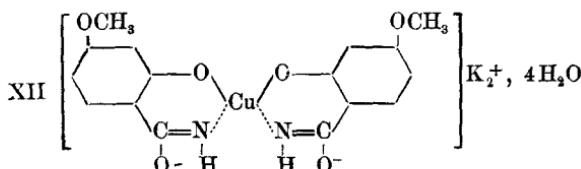
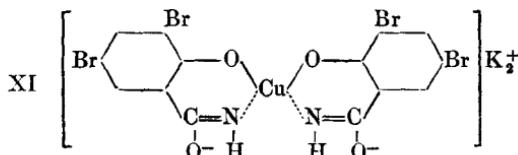
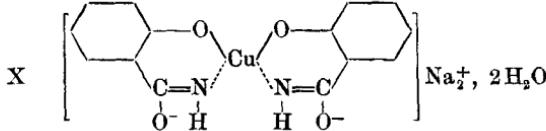
Wir haben außer dem Salz II selbst, das schon bekannt war¹⁾, die folgenden Salze der Reihe näher untersucht:



¹⁾ H. Limprecht, Liebigs Ann. Chem. 98, 260 (1856).

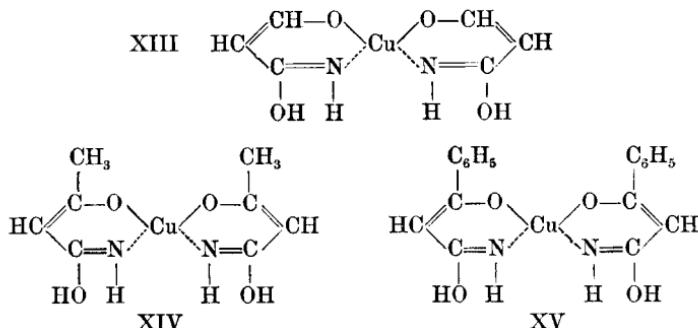
Wie die Farbenangaben zeigen, sind sie sämtlich grün bis braun gefärbt. Ihre Stabilität ist nicht besonders groß. Schon bei längerem Erhitzen ihrer Lösungen in Methylalkohol oder Pyridin werden sie zersetzt. Besonders charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Alkali. Versetzt man sie mit methylalkoholischer Natron- oder Kalilauge, so entstehen meist schöne, blau-stichig-violette Lösungen. Nur die Kupfersalze des Salicylsäure-methylamids und des Salicylsäure-anilids werden durch die alkoholischen Laugen sofort unter Abscheidung von Kupferhydroxyd zerstört. Es ist nicht leicht, aus den violetten Lösungen die in ihnen enthaltenen Kupfer-alkali-komplexsalze in reiner Form zu isolieren. Doch erreichten wir nach längeren Vorarbeiten wenigstens in drei Fällen unser Ziel. Man geht entweder so vor, daß man die Kupfersalze mit einem geringen Überschuß an methylalkoholischem Kali umsetzt und dann die filtrierten violetten Lösungen langsam i. V. eindunsten läßt, oder aber so, daß man zur methylalkoholischen Lösung von Oxysäureamid und Kupferacetat einen geringen Überschuß an Natrium- oder Kaliumhydroxyd in methylalkoholischer Lösung gibt, filtriert und die Reaktionsflüssigkeit ins Vakuum stellt. Die genauen Reaktionsbedingungen müssen in jedem einzelnen Fall besonders ausprobiert werden.

Die folgenden drei Salze, die auch in krystallisiertem Zustand tief violett gefärbt sind, ließen sich in reinem Zustand darstellen.



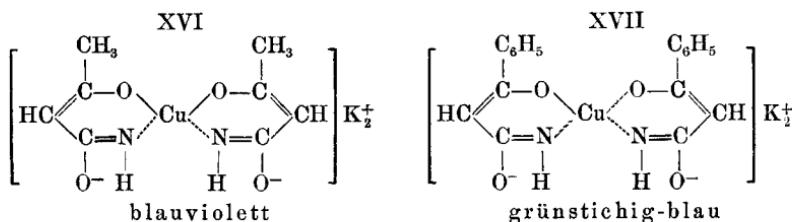
Sie werden beim Liegen an der Luft durch den Einfluß der Luftfeuchtigkeit und des Kohlendioxyds allmählich zersetzt; besonders schnell erfolgt die Zersetzung, wenn sie alkoholfeucht sind. Wasser hydrolysiert die Salze sofort unter Bildung von Kupferhydroxyd. Am stabilsten ist die Verbindung XI, die sich vom Dibromsalicylsäureamid ableitet.

Denken wir uns nun in der Verbindung II die Benzolringe durch einfache Äthylengruppen ersetzt, so kommen wir zur Verbindung XIII, deren Derivate XIV und XV leicht aus

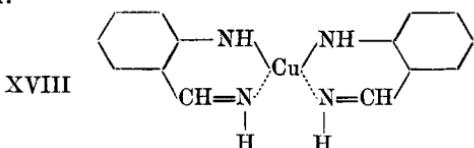


Acetessigsäureamid bzw. Benzoylessigsäureamid zugänglich sind. Sie krystallisieren aus Pyridin in leuchtend grünen Krystallen, die 4 Moleküle Pyridin enthalten.

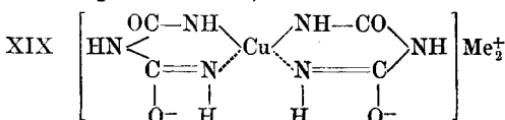
Von diesen Kupferkomplexsalzen leiten sich, ebenso wie von denen der Salicylsäureamidreihe, blaue Alkalosalze ab. So löst sich Acetessigsäureamid-kupfer in methylalkoholischem Kali mit blauvioletter Farbe, während das Benzoylessigsäureamid-kupfer unter den gleichen Bedingungen eine grünstichig - blaue Lösung gibt. Es gelang aber leider nicht, die blauen Salze in reiner Form zu isolieren. Sie sind allzu leicht zersetzblich. Zweifellos müssen wir ihnen die Formeln XVI und XVII zuerteilen.



Ausgehend von diesen Ergebnissen kommen wir leicht zu einer zweckmäßigen Formulierung der roten Biuretkupfer-alkalisalze, zumal dann, wenn wir die in einer der früheren Mitteilungen¹⁾ beschriebenen Komplexsalze des Typus XVIII hinzuziehen:



Die roten Biuretverbindungen schließen sich dann aufs engste unseren Komplexsalzen an, wenn wir ihnen die Formel XIX



geben, nach der das Kupferatom wie in der Verbindung XVIII zwei NH₂-Gruppen substituiert und gleichzeitig nebenvalenzartig an die Stickstoffatome zweier Iminngruppen gebunden ist. Die beiden ionoiden Kaliumatome gehören — wie in den Verbindungen XVI und XVII — valenzmäßig zu zwei negativ geladenen Sauerstoffatomen, die sich in den gleichen Iminngruppen befinden.

Diese Formulierung der Biuret-kupfer-alkalisalze erklärt alle Eigenschaften dieser Verbindungen aufs beste. Auch lässt sie sich ohne weiteres auf die analogen Komplexsalze des Malonsäureamids und des Oxamids, wie auch auf die der Polypeptide und Eiweißsubstanzen übertragen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Versuchsteil

A. Kupferkomplexsalze von o- bzw. α -Oxysäuren

1. Salicylsäureamid-kupfer

Die Darstellung des Salicylsäureamids erfolgte nach R. Anschütz²⁾. Feine verfilzte Nadelchen vom Schmp. 138°.

Zur Darstellung des Kupfersalzes löst man 2,8 g Salicylsäureamid in 10 ccm 2 n-Natronlauge, filtriert, verdünnt mit

¹⁾ P. Pfeiffer u. Mitarb., a. a. O.

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 1886 (1919).

20 ccm Wasser und gibt eine Lösung von 2 g Kupferacetat in 50 ccm Wasser hinzu. Es bildet sich sofort ein olivgrüner Niederschlag, der nach einigem Stehen abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Das so erhaltene Rohprodukt besteht aus mikroskopisch kleinen Nadelchen¹⁾, die sich aus Pyridin, in welchem das Salz sehr leicht löslich ist, umkristallisieren lassen. Das reine Komplexsalz bildet ein dunkelgrünes, krystallinisches Pulver von wechselndem Pyridingehalt. Beim Erhitzen wird das angelagerte Pyridin abgegeben.

Analyse des pyridinfreien Produktes

0,1462 g Subst.: 0,0348 g CuO.

$C_{14}H_{22}O_4N_2Cu$ Ber. Cu 18,94 Gef. Cu 19,16

2. N-Methyl-salicylsäureamid-kupfer

Das Methylamid der Salicylsäure wurde nach der Vorschrift von J. Mc Connan und M. E. Marples²⁾ dargestellt. Schuppige oder nadelförmige Krystalle vom Schmp. 89°. Man löst 0,5 g des Amids in 3 ccm 2 n-Natronlauge, filtriert, verdünnt mit 10 ccm Wasser und gibt eine Lösung von 0,26 g Kupferacetat in 20 ccm Wasser hinzu. Es bildet sich sofort ein olivgrüner, aus mikroskopisch kleinen Nadelchen bestehender Niederschlag, der nach einigem Stehen abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Das Salz wird durch kochendes Wasser sowie durch heißen Methylalkohol zersetzt. In der Kälte löst es sich etwas in Methylalkohol. Aus der methylalkoholischen Lösung wird es beim Eindampfen i. V. bei gewöhnlicher Temperatur in schönen, dunkel-olivgrün gefärbten Nadelchen zurückerhalten.

0,1323, 0,2589 g Subst.: 0,0284, 0,0555 g CuO. — 14,350 mg Subst.: 0,953 ccm N (17°, 741 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_2Cu$ Ber. Cu 17,48 Gef. „ 17,15, 17,14 N 7,70 „ 7,62

Der Versuch, ein Kaliumkomplexsalz des Kupfersalzes darzustellen, scheiterte an der Tatsache, daß die Substanz durch Lauge vollständig unter Abscheidung von Kupferhydroxyd zerstetzt wird.

¹⁾ Vgl. hierzu H. Limpicht, Liebigs Ann. Chem. 98, 260 (1856).

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 91, 194 (1907).

Es gelang ebenfalls nicht, ein Kupfersalz des N-Dimethylsalicylsäureamids in reinem Zustand zu gewinnen. Es wurden nur braune, amorphe Massen erhalten, die sich in Kalilauge mit violettstichig-roter Farbe lösten.

3. Salicylsäureanilid-kupfer

Salicylsäureanilid wird am besten nach der Vorschrift von H. Kupferberg¹⁾ dargestellt. Kleine, farblose Prismen vom Schmp. 132°. Man löst 2,23 g Salicylsäureanilid in 50 ccm Wasser, welches 0,7 g Kaliumhydroxyd gelöst enthält, filtriert und gibt zum Filtrat eine Lösung von 1 g Kupferacetat in 50 ccm Wasser. Es bildet sich sofort ein heller, ziemlich voluminöser, gelbgrüner Niederschlag, der nach einigem Stehen abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und auf Ton getrocknet wird. In trocknem Zustand bildet das Kupfersalz ein gelblich-grünes Pulver, das keine Krystallform erkennen lässt. Durch heißes Wasser, wie auch durch heißen Methylalkohol wird die Substanz zersetzt. Analysiert wurde eine Salzprobe, die gründlich mit Methylalkohol gewaschen war.

0,2049 g Subst.: 0,0336 g CuO. — 7,264 mg Subst.: 0,365 ccm N (18°, 741 mm).

$C_{26}H_{20}O_4N_2Cu$ Ber. Cu 13,04 N 5,74 Gef. Cu 13,10 N 5,75

Es ließ sich kein Kaliumsalz des Kupferkomplexes darstellen, da die Substanz durch Kaliumhydroxyd völlig zerstetzt wird.

4. 3,5-Dibrom-salicylsäureamid-kupfer

Das 3,5-Dibrom-salicylsäureamid wurde nach dem Verfahren von A. Spilker²⁾ durch Einwirkung von Brom auf Salicylsäureamid erhalten. Äußerst feine, sehr biegsame Nadeln, die bei 183° u. Zers. schmelzen.

Darstellung 1. Man gibt zu einer Lösung von 1,2 g Dibrom-salicylsäureamid in 40 ccm Methylalkohol eine wäßrige Lösung von 0,4 g Kupferacetat in 20 ccm Wasser. Aus der zunächst gelbgrünen Lösung scheidet sich in ganz kurzer Zeit ein brauner Niederschlag ab, der nach einiger Zeit abfiltriert,

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 16, 442 (1877).

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 2769 (1889).

gut mit Methylalkohol gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Das so erhaltene Salz ist wahrscheinlich amorph; sein Zersetzungspunkt liegt bei 217—218°.

Darstellung 2. Man gibt zu einer Lösung von 1,2 g Dibromsalicylsäureamid in 40 ccm Methylalkohol eine Aufschlammung von 0,4 g Tetrammin-kupfer-acetat in 40 ccm Methylalkohol. Dann schüttelt man so lange, bis alles in Lösung gegangen ist, filtriert und gibt das Filtrat in eine geschlossene Flasche. Über Nacht scheidet sich an den Wänden des Gefäßes ein mikrokristalliner, olivgrüner Niederschlag aus, der einen Stich ins bräunliche zeigt. Dieses Salz ist ammoniakhaltig und geht beim Liegen an der Luft in einigen Tagen in das rotbraune, unter 1. beschriebene Salz über, wobei die krystalline Struktur verloren geht. Beim Erwärmen tritt die Ammoniakabgabe sehr schnell ein.

Analyse des i. V. bei 130° getrockneten Salzes

0,1816, 0,2576 g Subst.: 0,0170, 0,0241 g Cu¹⁾. — 9,952 mg Subst.: 0,385 ccm N (25°, 756,5 mm).

C₁₄H₈O₄N₂Br₄Cu Ber. Cu 9,76 N 4,30 Gef. Cu 9,36, 9,36 N 4,41

Analyse des olivgrünen, ammoniakalischen Salzes

0,8510 g Subst. gaben beim Erhitzen auf 130° bei 20 mm Druck einen Gewichtsverlust von 0,0818 g.

C₁₄H₈O₄N₂Br₄Cu, 4NH₃ Ber. NH₃ 9,47 Gef. NH₃ 9,61

0,2195, 0,2607 g erhitztes Salz: 0,0206, 0,0249 g Cu.

C₁₄H₈O₄N₂Br₄Cu Ber. Cu 9,76 Gef. Cu 9,63, 9,55

5. β -Resorcylsäureamid-kupfer

Zur Darstellung des Amids der β -Resorcylsäure übergießt man 10 g β -Resorcylsäure-methylester in einer Druckflasche mit 20 ccm wäßrigem Ammoniak vom spez. Gew. 0,950 und erhitzt 4 Stunden auf dem Wasserbad. Dann dampft man die tief braunrote Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Den Rückstand versetzt man mit 70—80 ccm Wasser, erhitzt bis alles gelöst ist, setzt etwas Tierkohle hinzu, kocht kurze Zeit auf, filtriert und läßt das Filtrat erkalten. Es scheiden sich schwach gelb gefärbte Nadelchen aus, die

¹⁾ Zur Kupferbestimmung wurden die Substanzen durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat zerstört; dann wurde das Kupfer elektrolytisch abgeschieden.

aus reinem Wasser umkristallisiert werden. Das reine Amid kristallisiert in schönen, fast farblosen, langen Nadeln vom Schmp. 222—223°.

10,489 mg Subst.: 0,835 ccm N (22°, 762 mm).

$C_7H_7O_3N$ Ber. N 9,15 Gef. N 9,24

Zur Überführung in das Kupfersalz gibt man zu einer heißen wäßrigen Lösung von 0,6 g Amid eine wäßrige Lösung von 0,35 g Kupferacetat. Beim Erkalten scheidet sich ein Gemisch von Amid und dunkelgrünen Krystallen aus. Durch Erwärmen des Rohprodukt mit einem Gemisch von gleichen Teilen Methylalkohol und Äther lässt sich das Kupfersalz leicht vom Amid befreien. Das reine Kupfersalz bildet ein dunkelgrün gefärbtes Krystallpulver, das beim Erhitzen i. V. auf 100° nicht an Gewicht verliert, also wasserfrei ist.

9,648 mg Subst.: 2,071 mg CuO. — 8,230, 8,972 mg Subst.: 0,553 (24°, 762 mm), 0,608 (21,5°, 761 mm) ccm N.

$C_{14}H_{12}O_6N_2Cu$ Ber. Cu 17,29 N 7,62 Gef. Cu 17,15 N 7,74, 7,86

Das Resorcylsäureamid-kupfer löst sich in 10%-iger methylalkoholischer Kalilauge sehr leicht mit rot-violetter Farbe. Es gelang nicht, aus der rot-violetten Lösung das reine komplexe Kaliumsalz zu isolieren; beim Stehen der Lösung schlägt die Farbe in schmutzig-braun um und es bildet sich ein brauner Niederschlag.

6. 1-Oxy-3-methoxybenzamid-kupfer

Zur Darstellung des Amids versetzt man 5 g des Methylesters der 1-Oxy-3-methoxybenzoësäure mit 50 ccm konz. wäßrigem Ammoniak und erhitzt das Reaktionsgemisch so lange in einer Druckflasche auf dem Wasserbad, bis der Ester vollständig in Lösung gegangen ist. Dann lässt man erkalten und dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Es hinterbleibt so ein dunkel-rotbrauner, fast schwarzer Krystallkuchen. Bei mehrfachem Umkristallisieren des rohen Amids aus Wasser, unter Zusatz von etwas Tierkohle, erhält man die Verbindung in Form von schwach rötlich gefärbten Krystallen vom Schmp. 154—155°. Eine über das Kupfersalz gereinigte Amidprobe war nach dem Umkristallisieren aus Wasser völlig farblos und schmolz bei 158°.

5,344 mg Subst.: 11,220 mg CO₂, 2,570 mg H₂O. — 6,696 mg Subst.: 0,4775 ccm N (17,5°, 761 mm).

C ₈ H ₉ O ₃ N	Ber. C 57,46	H 5,56	N 8,38
	Gef. „ 57,26	„ 5,38	„ 8,32

Zur Überführung in das Kupfersalz erhitzt man 0,33 g Amid und 0,25 g Tetrammin-kupferacetat mit 30 ccm Methylalkohol etwa 4 Stunden lang auf dem Wasserbad. Die Lösung nimmt eine blaugrüne Farbe an; gleichzeitig scheidet sich ein hellgrün gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Methylalkohol gewaschen, mit Wasser aufgekocht, wieder abfiltriert und an der Luft getrocknet wird. Das so gewonnene Kupfersalz enthält 2 Moleküle Wasser.

Analyse des Hydrats

0,0535 g Subst.: 0,0099 g CuO. — 6,397 mg Subst.: 0,370 ccm N (23°, 769 mm).

C₁₈H₁₆O₆N₂Cu, 2H₂O Ber. Cu 15,07 N 6,49 Gef. Cu 14,80 N 6,74

Analyse des wasserfreien Salzes (getr. i. V. bei 135°)

7,870 mg Subst.: 1,574 mg CuO. — 13,49 mg Subst.: 0,830 ccm N (24,5°, 766 mm).

C₁₈H₁₆O₆N₂Cu Ber. Cu 16,06 N 7,08 Gef. Cu 15,98 N 7,14

7. Acetessigsäureamid-kupfer

Darstellung des Acetessigsäureamids nach L. Claisen und K. Meyer¹⁾. Strahlig-krystallinische Masse vom Schmp. 50°.

Das Kupferkomplexsalz des Acetessigsäureamids ist ebenfalls schon von L. Claisen und K. Meyer beschrieben worden. Sie erhielten das Salz beim Umsatz des Säureamids mit Tetrammin-kupfersulfat in Form von dünnen, blaugrün gefärbten Schüppchen, die sie nicht umkrystallisiert haben, was aber leicht aus Pyridin möglich ist.

Aus der braungrünen Lösung in heißem Pyridin krystallisiert das Salz beim Erkalten in Form leuchtend hellgrün gefärbter Nadelchen aus. Sie sind pyridinhaltig, geben aber beim Liegen an der Luft innerhalb 24 Stunden das angelagerte Pyridin vollständig ab und zerfallen zu einem bläulich-grün gefärbtem Pulver.

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 583 (1902).

Zur Pyridinbestimmung wurde eine frisch aus Pyridin umkrystallisierte Substanzprobe zunächst im Exsiccator in einer Pyridinatmosphäre bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dann wurde bei etwa 15 mm Druck auf 100° erwärmt.

0,1770 g Subst. zeigten eine Gewichtsabnahme von 0,09445 g.

$C_8H_{12}O_4N_2Cu$, 4 C_5H_5N Ber. Pyridin 54,53 Gef. Pyridin 53,38

Analyse des durch Liegen an der Luft von Pyridin befreiten Salzes

5,379, 8,438 mg Subst.: 0,505 (23°, 768 mm), 0,802 (23°, 748 mm) ccm N.

$C_8H_{12}O_4N_2Cu$ Ber. N 10,63 Gef. N 10,95, 10,68

Acetessigsäureamid-kupfer löst sich in 10%iger methylalkoholischer Kalilauge mit blauvioletter Farbe. Die Lösung ist aber nur kurze Zeit beständig und gibt allmählich eine graubraune, flockige Masse. Beim schnellen Eindunsten der methylalkoholischen Lösung über konz. Schwefelsäure und festem Ätzkali erhält man einen dunkelblauen Sirup, der nicht zur Krystallisation zu bringen war.

8. Benzoylacetamid-kupfer

Das Benzoylacetamid erhält man leicht aus dem Benzoylessigester nach der Vorschrift von I. Guareschi¹⁾. Farblose Nadeln vom Schmp. 114—116°.

Zur Darstellung des Komplexsalzes fügt man zu einer Lösung von 0,65 g Benzoylacetamid in 20 ccm Methylalkohol eine Lösung von 0,4 g Kupferacetat in 25 ccm Wasser. Es scheidet sich sofort ein hellgrüner, mikrokristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser und Methylalkohol gut gewaschen und auf Ton getrocknet wird.

In Pyridin löst sich das Salz beim Erwärmen mit olivgrüner Farbe; beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung schöne, leuchtend grün gefärbte, pyridinhaltige Krystalle aus, die beim Liegen an der Luft sehr leicht Pyridin verlieren und dabei in ein graugrün gefärbtes Pulver übergehen.

Zur Analyse wurde das umkrystallisierte Kupfersalz zunächst in einer Pyridinatmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Wie aus den Analysen hervorgeht, krystallisiert

¹⁾ C. 1904, II, 905.

das Kupfersalz mit 4 Molekülen Pyridin, von denen beim Trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur und beim späteren Erhitzen auf 100° insgesamt etwa 3 $\frac{1}{4}$ Moleküle abgegeben werden.

Analyse der Verbindung mit 4 C₅H₅N

0,7924 g Subst. gaben beim Erhitzen auf 100° einen Gewichtsverlust von 0,2926 g.

Ber. für eine Abgabe von 3 $\frac{1}{4}$ Molekülen Pyridin 37,38%. Gef. 36,93%.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz

24,889 mg Subst.: 4,369 mg CuO. — 16,632 mg Subst.: 1,260 ccm N (19°, 751,5 mm).

C ₁₈ H ₁₆ O ₄ N ₂ Cu, 3/4 C ₅ H ₅ N	Ber. Cu 14,22	N 8,62
	Gef. „ 14,02	„ 8,76

Die Kupferverbindung löst sich in 10%-iger methylalkoholischer Kalilauge mit grünstichig-blauer Farbe. Es gelang aber trotz vieler Abänderungen der Versuchsbedingungen nicht, das gesuchte Komplexsalz in Form analysenreiner Krystalle zu gewinnen. Im allgemeinen wurde ein dunkelblau gefärbter zäher Sirup erhalten.

Mit Bariumhydroxyd, an Stelle von Kaliumhydroxyd, entstanden zwar sehr kleine, violettstichig-blaue Krystalldrusen, denen aber ein weißlich-graues Pulver beigemischt war, das sich nicht abtrennen ließ.

B. Alkalosalze kupferhaltiger o-Oxysäureamide

1. Kupfer-salicylsäureamid-natrium

Dieses Salz ist recht schwierig rein zu erhalten. Von den beiden Darstellungsweisen, die im folgenden mitgeteilt werden, gibt namentlich die zweite ein besonders reines Produkt.

Verfahren I. Man gibt 2,74 g Salicylsäureamid und 2 g Kupferacetat in 50 ccm Methylalkohol und erwärmt auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Lösung, wobei sich die Flüssigkeit dunkelgrün färbt. Nun fügt man 65 ccm einer 3%-igen methylalkoholischen Natronlauge hinzu und schüttelt rasch um, bis sich der gebildete Niederschlag wieder gelöst hat. Man erhält auf diese Weise eine dunkel-blauviolette Lösung, die man rasch filtriert und im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure und festem Kali langsam eindunstet. Es

beginnt dann bald die Abscheidung violetter Krystalle. Um ein möglichst reines Produkt zu erhalten, läßt man zunächst nur einen kleinen Teil des Salzes auskrystallisieren, filtriert rasch ab und stellt die Mutterlauge wieder wie oben ins Vakuum. Ist der größte Teil des Lösungsmittels verdampft, so saugt man die ausgeschiedenen Krystalle rasch ab, wäscht sie mit wenig abs. Methylalkohol und läßt sie im Exsiccator über konz. Schwefelsäure und festem Kali bei gewöhnlicher Temperatur trocknen.

Das so erhaltene, violett gefärbte Salz ist sehr empfindlich gegen Wasser und auch gegen Kohlendioxyd, so daß es nicht an der Luft aufbewahrt werden darf. Mit Wasser erhält man sofort Ausscheidung von Kupferhydroxyd. Beim Ansäuern der Mutterlauge wird unverändertes Säureamid vom Schmp. 138° zurückgewonnen. In Methylalkohol löst sich die Verbindung leicht mit blauvioletter Farbe auf.

Bei der Darstellung des Salzes muß mit einem Überschuß von Alkali gearbeitet werden, weil sich bei Anwendung der genau berechneten Menge Alkali beim Verdunsten der Lösung zunächst ein grüner Niederschlag ausscheidet, dessen Mutterlauge beim Verdunsten einen tiefblau gefärbten Sirup gibt, der nicht zur Krystallisation zu bringen ist.

Verfahren II. 1,4 g Salicylamid und 0,4 g Kupferhydroxyd werden zusammen mit 20 ccm 3%-iger Natronlauge in einer Stickstoffatmosphäre auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis eine blau-violette Lösung entstanden ist und sich das Kupferhydroxyd fast ganz gelöst hat. Man läßt erkalten und filtriert rasch ab. Durch fraktioniertes Eindunsten des Filtrats über konz. Schwefelsäure und festem Kali i. V. bei gewöhnlicher Temperatur erhält man das violette Salz in fast analysenreiner Form.

Analyse des Salzes I

0,2109 g Subst.: 0,03935 g CuO, 0,0802 g Na₂SO₄.

Analyse des Salzes II

0,5746 g Subst. gaben bei 140° und 15 mm Druck einen Gewichtsverlust von 0,0497 g.

0,1141 g Subst.: 0,0215 g CuO, 0,04895 g Na₂SO₄. — 13,401 mg Subst.: 0,780 ccm N (18°, 761 mm).



Ber.	Cu	15,29	Na	11,01	N	6,74	H ₂ O	8,67
Gef.	"	14,98 (I), 15,05 (II),	" 12,31 (I) 12,47 (II)	" 6,78 (II) "	N	8,65 (II)		

Es gelang weder mit Kupferacetat noch mit Kupferhydroxyd ein gut krystallisiertes, einheitliches Kaliumsalz zu fassen. Das Kaliumsalz ist außerordentlich empfindlich gegen Feuchtigkeit und Kohlendioxyd.

2. Kupfer-dibromsalicylsäureamid-kalium.

Man löst 1,2 g 3,5-Dibromsalicylsäureamid und 0,4 g Kupferacetat in 50 ccm Methylalkohol und gibt 25 ccm einer 3%igen methylalkoholischen Kalilauge hinzu. Es entsteht so eine violettstichig - blaue Lösung, die filtriert und auf dem Wasserbad konzentriert wird. Es beginnen bald violett gefärbte Nadelchen auszukrystallisieren, die in der Lösung schmutzig grau erscheinen. Ist ein dicker Krystallbrei entstanden, so läßt man erkalten, filtriert den Niederschlag schnell ab, wäscht ihn mit Methylalkohol gut aus und trocknet ihn im Vakuumexsiccator über festem Kali. Solange das Salz feucht ist, wird es an der Luft leicht unter Grünfärbung zersetzt. Wird das Komplexsalz gelinde mit etwas Essigsäure erwärmt, so wird die organische Komponente vom Schmp. 183° zurückgebildet.

Analysiert wurde eine Substanzprobe, die bei Zimmertemperatur über konz. Schwefelsäure und festem Natriumhydroxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war.

0,2779 g Subst.: 0,0245 g Cu. — 0,1566 g Subst.: 0,0390 g K₂SO₄. — 7,526 mg Subst.: 0,250 ccm N (18,5°, 763 mm).

C ₁₄ H ₆ O ₄ N ₂ Br ₄ CuK ₂	Ber. Cu	8,74	K	10,75	N	3,85
	Gef. "	8,83	"	11,11	"	3,90

3. Kupfer-1-oxy-3-methoxybenzamid-kalium

Verfahren I. Man schlammmt 1,32 g 1-Oxy-3-methoxybenzamid und 0,8 g Kupferacetat in 20 ccm Methylalkohol auf und gibt eine Lösung von 1,5 g Kaliumhydroxyd in 20 ccm Methylalkohol hinzu. Sobald alles in Lösung gegangen ist, filtriert man die blau violette Flüssigkeit schnell durch ein Faltenfilter und engt das Filtrat im Vakuum über konz. Schwefelsäure und festem Ätzkali ein. Es scheidet sich ein

violetter Krystallbrei aus, der rasch abgesaugt und gut mit 96—98%igem Äthylalkohol gewaschen wird.

Verfahren II. Man löst 1,3 g 1-Oxy-3-methoxy-benzamidkupfer in 20 ccm 3%iger methylalkoholischer Kalilauge, filtriert und engt das Filtrat i. V. über konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein. Es scheidet sich auch hier wieder ein violetter Krystallbrei aus, der wie oben behandelt wird.

Zur Reinigung wird das nach I oder II dargestellte Rohprodukt in abs. Äthylalkohol gelöst. Die Lösung wird schnell filtriert und das Filtrat i. V. über konz. Schwefelsäure und festem Ätzkali bei gewöhnlicher Temperatur eingeeengt. Es scheiden sich dann violette Krystallchen aus, die abgesaugt, mit abs. Alkohol gewaschen und im Exsiccator über konz. Schwefelsäure und festem Ätzkali getrocknet werden. Das Komplexsalz bildet ein mikrokristallines, schön violett gefärbtes Krystallpulver, das sich an der Luft allmählich zersetzt und von Wasser sofort hydrolytisch gespalten wird.

0,1193 g Subst. zeigten beim Erhitzen eine Gewichtsabnahme von 0,0158 g.

0,2526 g Subst.: 0,0300 g Cu (elektrolytisch), 0,0836 g K_2SO_4 . — 0,0455 g Subst.: 0,0067 g CuO, 0,0152 g K_2SO_4 . — 8,515 mg Subst.: 0,388 ccm N (24°, 761 mm).



Ber.	Cu	11,68,	K	14,38,	N	5,15	H_2O	13,25
Gef.	"	11,88, 11,75	"	14,85, 14,98	"	5,18	"	13,24