

trat die Umsetzung weniger leicht ein und verlief weniger glatt, als bei den tertiären Basen. Die Ausbeuten an den reinen Verbindungen waren bis jetzt verhältnissmässig schlecht, sodass es noch fraglich ist, ob sich diese Methode zur Darstellung von Dioxy- und Polyoxy-Diphenylmethanen in weiterem Umfange empfehlen wird.

Greifswald, Chemisches Institut.

230. L. Tschugaeff: Ueber eine Reihe complexer Verbindungen des Succinimids.

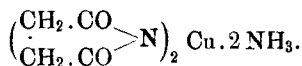
[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des bacteriologischen Instituts an der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 2. April 1904.)

Fügt man zu einer concentrirten, weingeistigen Lösung von Kupferchlorid (1 Mol.) und Succinimid (1½ Mol.) allmählich wässriges Ammoniak bis zur Auflösung des zuerst entstehenden Niederschlages zu und stellt die erhaltene tiefblaue Flüssigkeit in einem offenen Gefässe beiseite, so fängt meist sofort, manchmal aber erst nach einiger Zeit, die Ausscheidung kleiner nadelförmiger Krystalle von kupferrother Farbe an.

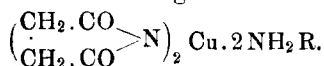
Wenn ihre Quantität sich nicht weiter zu vermehren scheint, werden sie auf einem Saugfilter von der Mutterlauge befreit, mit etwas Alkohol nachgewaschen und auf einem Thonteller getrocknet. Die Substanz wird auf solche Weise in annähernd reinem Zustande erhalten. Zur weiteren Reinigung kann sie noch aus heissem, verdünntem, etwas Ammoniak haltendem Weingeist umkrystallisirt werden.

Die exsiccatorrockne Verbindung wurde analysirt und zwar stimmen die erhaltenen Resultate auf die Formel



	Berechnet für $(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Cu} \cdot 2\text{NH}_3$	gefunden
Cu	21.50	21.24
N (Ammoniakstickstoff) ¹⁾	9.56	9.81.

Verwendet man zu obiger Reaction statt Ammoniak verschiedene primäre Amine, so erhält man eine Reihe complexer Verbindungen von ganz analoger Zusammensetzung:



¹⁾ Durch Destillation mit Magnesiumhydroxyd und nachfolgende Titration ermittelt.

Auch im Aussehen kommen sie der Ammoniakverbindung ziemlich nahe und besitzen wie diese Letztere kupferrothe Farbe von verschiedenen Nuancen.

Folgende Amine sind bis zur Zeit in der betreffenden Hinsicht mit positivem Ergebniss geprüft worden: Methylamin, Aethylamin, Propylamin, Isopropylamin, Allylamin und Benzylamin. Am schönsten ist die Allylamin-Verbindung, welche lange, seidenähnliche Nadeln mit eigenthümlichem Metallglanz darstellt. Sie ist in Wasser und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig löslich und zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus. Die über Phosphorsäure in vacuo getrocknete Substanz wurde mit folgendem Ergebniss analysirt:

	Berechnet für $(C_4H_4O_2N)_2Cu \cdot 2C_3H_5 \cdot NH_2$	Gefunden
Cu	16.98	16.80
N (gesammt) ¹⁾	15.01	14.69
N (Allylamin) ²⁾	7.51	7.77.

Die Benzylamin-Verbindung ist der eben beschriebenen Substanz sehr ähnlich, unterscheidet sich aber durch etwas dunklere Farbe und geringere Löslichkeit in Wasser und kaltem Alkohol. Zur Analyse wurde ein über Phosphorsäureanhydrid getrocknetes Präparat verwendet.

	Berechnet für $(C_4H_4O_2N)_2Cu \cdot 2C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	Gefunden
Cu	13.32	13.33
N (gesammt)	11.84	11.78.

Die Fähigkeit, mit Kupferchlorid und Ammoniak etc. rothgefärbte, complexe Verbindungen einzugehen, kommt auch anderen Imiden zweibasischer Säuren, so z. B. dem Phtalsäureimid, Glutarsäureimid und Dibrommaleinsäureimid, zu.

Unter etwas abweichenden Bedingungen, nämlich falls man in Wasserlösung und mit möglichst kleiner Ammoniak- resp. Amin-Menge arbeitet, wird eine andere Reihe complexer Succinimidderivate von blauer bzw. blauvioletter Farbe erhalten.

Es sind bisher zwei derartige Verbindungen dargestellt und analysirt worden.

Die

Ammoniak-Verbindung, $\left(\begin{array}{c} CH_2 \cdot CO \\ \cdot \\ CH_2 \cdot CO \end{array} \right) > N)_2 Cu \cdot NH_3 \cdot 3 H_2O$,

bildet centimeterlange, ausserordentlich schöne, prismatische Krystalle von dunkelblauer Farbe. Sie lassen sich aus warmem Wasser unzersetzt krystallisiren und liefern bei der Analyse auf obige Formel

¹⁾ Nach Kjeldahl.

²⁾ Durch Destillation mit Wasser und Magnesiumhydroxyd ermittelt.

stimmende Zahlen. An der Luft sind sie ziemlich beständig, wenngleich sie bei längerem Liegen auch theilweise verwittern. In wässriger Lösung mit Allylamin behandelt, wird die Substanz in die bereits beschriebene rothe Verbindung $(C_4H_4O_2N)_2Cu \cdot 2C_3H_5 \cdot NH_2$, umgewandelt, welche sich ihrer Schwerlöslichkeit wegen in der Kälte leicht in charakteristischen, verfilzten Nadeln anscheidet.

Die

Methylamin-Verbindung, $\left(\begin{array}{l} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{array} \right) N_2 Cu \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot 3H_2O$,

bildet kleine violette Krystalle und ist der Ammoniakverbindung in allen Stücken, auch in der Zusammensetzung ganz ähnlich. Zum Schluss seien noch folgende Beobachtungen erwähnt. Ersetzt man Kupferchlorid durch Nickelchlorid, so erhält man mit Aethylamin, Allylamin etc. eine Reihe gelb gefärbter Succinimidderivate. Ihre Zusammensetzung ist indessen noch nicht ermittelt worden.

Andererseits bekommt man aus Succinimid, Kupferchlorid und Kali eine gut krystallisirende Substanz von ziegelrother Farbe. Vielleicht gehört dieselbe in die Reihe der von Schiff¹⁾ beschriebenen Verbindungen, durch deren Entstehen die Biuretreaction der Eiweisskörper bedingt wird. Es muss indessen bemerkt werden, dass unsere kaliumhaltige Verbindung in Wasser und Alkohol mit blauer, nicht mit rother Farbe löslich ist. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die sämmtlichen übrigen, in dieser Mittheilung beschriebenen Kupferverbindungen. Ob dieser Unterschied in der Farbe zwischen den festen und den gelösten Substanzen etwa auf Dissociationserscheinungen beruht, muss zur Zeit dahingestellt werden.

Mit weiterer Untersuchung der hier kurz skizzirten, complexen Verbindungen bin ich gegenwärtig beschäftigt.

231. L. Tschugaeff: Ueber einige Derivate des Thujons²⁾.

(Eingegangen am 2. April 1904.)

Vor einiger Zeit³⁾ habe ich in diesen »Berichten« über einen linksdrehenden Kohlenwasserstoff Mittheilung gemacht, welcher von mir aus dem leicht zersetzlichen Antheil des Thujylxanthogensäuremethylesters, $C_{10}H_{17}O \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$, dargestellt und als bicyclisches Thujen angesprochen wurde.

¹⁾ Ann. d. Chem. 299, 236; diese Berichte 29, 1 [1896].

²⁾ Auszug aus der Schrift des Verfassers: »Untersuchungen in der Terpen- und Campher-Reihe«. Moskau, 1903 (Kap. VI).

³⁾ Diese Berichte 33, 3118 [1900].