

ein Schwermetallsalz (Kupfersalz) zu reinigen, d. h. ein solches mittels Schwefelwasserstoff zu zerlegen und die frei werdende Säure in einem geeigneten Lösungsmittel aufzunehmen, schlugen fehl.

Zur Erklärung dieses abweichenden Verhaltens sei auf die vergeblichen Versuche¹⁾, das Penthiophen selbst darzustellen, hingewiesen.

515. L. Tschugaeff:

Ueber complexe Verbindungen organischer Imide. Succinimidkupfer-Derivate.

[Zweite Mittheil. a. d. chem. Laborat. der k. techn. Hochschule zu Moskau²⁾].

(Eingegangen am 21. Juli 1905.)

Vor mehr als einem Jahre³⁾ habe ich in diesen Berichten über eine Reihe complexer Succinimidkupferverbindungen Mittheilung gemacht, welche eine eigenthümliche Combination des Atomcomplexes $(\text{Su})_2\text{Cu}$ ⁴⁾ mit je zwei Molekülen Ammoniak resp. primärer Amine vorstellen: $(\text{Su})_2\text{Cu} \cdot 2a$ ⁴⁾.

Auch die Existenz einer anderen Verbindungsreihe, welche aus der ersteren durch theilweise Hydrolyse entsteht, ist daselbst angedeutet worden.

In der vorliegenden Abhandlung soll über die im weiteren Verfolg diesbezüglicher Untersuchungen erzielten Resultate berichtet werden.

Zunächst werden wir uns mit den Bildungsweisen resp. Darstellungsmethoden der nach der Formel $(\text{Su})_2\text{Cu} \cdot 2a$ zusammengesetzten Diaminverbindungen beschäftigen.

Im ganzen stehen uns zur Zeit vier Reactionen zur Verfügung, welche zur Darstellung dieser Verbindungen benutzt werden können.

1. Die in der ersten Mittheilung angegebene Reaction, welche in der Wechselwirkung von Kupferchlorid (1 Mol.) mit Succinimid (2 Mol.)⁵⁾ und Amin in weingeistiger Lösung besteht, ist zwar recht allgemein

¹⁾ Diese Berichte 19, 3268 [1886].

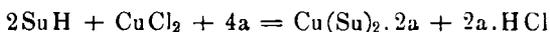
²⁾ Mitgetheilt in der Sitzung der Russ. phys.-chem. Gesellschaft am 29. April 1901. (Sitzungsbericht Nr. 5.)

³⁾ Diese Berichte 37, 1479 [1904].

⁴⁾ Durch das Symbol Su soll in dieser Abhandlung der Succinimidrest $\text{C}_2\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot$ durch a das Amin $\frac{1}{2}$ bezeichnet werden.

⁵⁾ In der ersten Mittheilung steht irrthümlicherweise: 1 $\frac{1}{2}$ Mol.

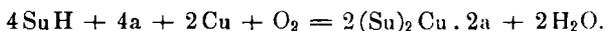
verwendbar, erscheint aber wenig vortheilhaft, da hierbei gemäss der Gleichung:



die Hälfte des angewandten Amins verloren geht. Ferner wird das resultirende Product niemals in genügend reinem Zustande erhalten. Im allgemeinen bedient man sich deshalb lieber der folgenden zweiten Methode.

2. Diese Methode beruht auf der bekannten Tendenz des metallischen Kupfers zur Autoxydation.

Lässt man Kupferspäthe etc. in Gegenwart von Sauerstoff mit Ammoniak oder mit einem primären Amin in Alkohollösung in Berührung kommen, so verläuft die Oxydation namentlich in Abwesenheit von Wasser recht träge, und die Menge des sich auflösenden Kupfers ist unbedeutend. Fügt man aber Succinimid hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit in wenigen Minuten dunkelblau, und die Abscheidung der rothen Verbindung findet alsbald statt. Der sich hierbei abspielende Vorgang lässt sich durch die folgende Gleichung darstellen:



Zur praktischen Ausführung der Reaction verfährt man zweckmässig folgendermaassen:

In einen geräumigen Stöpselcylinder bringt man ein spiralförmig zusammengerolltes, mit Salpetersäure gereinigtes, mit Alkohol und Aether ausgewaschenes Stück Kupferdrahtnetz, fügt gepulvertes Succinimid (1 Mol.) hinzu, übergiesst mit etwa der 5-fachen Menge Alkohol von 95 pCt. und versetzt schliesslich das Ganze mit etwas mehr als der berechneten Menge Amin (1 Mol.). Die Flüssigkeit darf hierbei nicht mehr als etwa $\frac{1}{3}$ des lichten Raumes des Reactionsgefässes einnehmen. Nun fällt man den Cylinder mit Sauerstoff und schüttelt während ein paar Minuten fleissig durch. Diese Operation wird noch einige Male unter Erneuerung des Sauerstoffvorraths wiederholt. Das Succinimid geht hierbei rasch in Lösung, und die Reaction ist in der Regel während einer Viertelstunde beendet. Das Reactionsproduct gesteht zu einem Krystallbrei, welcher auf einem Saugfilter von der Mutterlauge befreit, mit Alkohol nachgewaschen und an der Luft oder besser im Exsiccator getrocknet wird. Es lässt sich auf diese Weise in genügend reinem Zustande, und zwar in einer Ausbeute von 70–80 pCt., gewinnen.

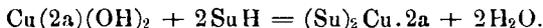
Zur weiteren Reinigung kann das Rohproduct noch aus heissem Alkohol evtl. unter Zusatz von einigen Tropfen des entsprechenden Amins umkrystallisirt werden.

3. Bei der dritten Methode, welche als synthetisch bezeichnet werden kann, benutzt man als Ausgangsmaterial das weiter unten be-

schriebene krystallisirte Succinimidkupfer-Hexahydrat. Dieses wird mit einer alkoholischen Lösung des betreffenden Amins angerührt, wobei meistens die Reaction sofort unter Rothfärbung stattfindet. Man bringt dann das erhaltene Product durch vorsichtiges Erwärmen, wenn nöthig unter Hinzufügen von weiteren Mengen Alkohol, in Lösung und lässt in der Kälte krystallisiren.

Diese Methode ist besonders geeignet, wenn man mit einem schwer zugänglichen Amin arbeitet, das nur in geringer Menge zur Verfügung steht.

4. Schliesslich kann man zur Darstellung der Cupraminderivate des Succinimids in manchen Fällen auch so verfahren, dass man zunächst eine wässrige oder wässrig-alkoholische Cupraminhydroxydlösung nach der Oxydationsmethode herstellt und erst dann Succinimid und überschüssigen Alkohol hinzufügt:



Als Darstellungsmethode ist jedoch dieser Vorgang wegen schlechter Ausbeuten meistens wenig geeignet, sodass er nur theoretisches Interesse bietet.

Diammin-succinimidkupfer.

Die Ammoniakverbindung $(\text{Su})_2\text{Cu}.2\text{NH}_3$ ist bereits in der ersten Mittheilung kurz beschrieben worden. Sie lässt sich leicht und in guter Ausbeute nach der Oxydationsmethode erhalten. Da ihre Darstellung nur wenige Minuten in Anspruch nimmt, so kann sie als vorzüglicher Vorlesungsversuch dienen.

Die folgenden Analysenresultate beziehen sich auf ein nach diesem Verfahren dargestelltes Präparat, welches zur Reinigung nur mit Alkohol und dann in vacuo über Phosphorsäureanhydrid getrocknet wurde.

0.3336 g Sbst.: 0.0902 g CuO. — 0.1300 g Sbst.: 0.0865 g H₂SO₄ (Ind. Congo)¹⁾.

C ₈ H ₁₄ N ₄ O ₄ Cu.	Ber. Cu	21.64,	OH-Ionen	23.15.
	Gef. »	21.60,	»	23.08.

¹⁾ Die folgende einfache Methode erwies sich zur Analyse der Kupfersuccinimidverbindungen als besonders geeignet. Das Verfahren beruht darauf, dass die Kupfersalze starker Mineralsäuren (CuSO₄, CuCl₂ etc.) sich gegenüber Congo und Methylorange als vollkommen neutral verhalten. Ganz ebenso verhält sich auch das Succinimid, welches bekanntlich eine nur sehr schwache Säure vorstellt. Titirt man nun etwa eine Succinimidverbindung, $(\text{Su})_2\text{Cu}.2a$ ($a = \text{Amin}$) mit ¹/₁₀-n. Schwefelsäure oder Salzsäure, in Gegenwart der genannten Indicatoren, so unterliegt die Substanz hydrolytischer Spaltung, und die basischen Bestandtheile: Cu(OH)₂ und 2a werden jeder für

Im zugeschmolzenen Capillarröhrchen erhitzt, fängt die Substanz von 180° an sich zu bräunen und verflüssigt sich unter vollständiger Zersetzung gegen 193°. In Wasser löst sie sich mit dunkelblauer Farbe auf. Die Lösungen, selbst die concentrirten, riechen stark nach Ammoniak. Verdünnte Lösungen färben sich bald grünlich und werden mit der Zeit trübe. Diese Erscheinungen deuten auf allmählich fortschreitende und mit der Verdünnung zunehmende hydrolytische Spaltung der Cupranminverbindung hin. Zu dem nämlichen Schluss gelangen wir auf Grund der folgenden kryoskopischen Bestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen¹⁾.

C	A	M ber.	M gef.	i ²⁾
2.515	0.260	294	181	1.63
2.220	0.238	294	174	1.69
1.183	0.149	294	149	1.98
v	μ_1	μ_2	μ ³⁾	
50	39.6	39.3	39.5	
100	50.0	48.5	49.3	
200	—	65.4	65.4	

Mit der Zeit wachsen die Leitfähigkeitswerthe, wohl wegen der vor schreitenden Hydrolyse, allmählich an.

Eine nähere Einsicht in den Mechanismus der hydrolytischen Spaltung liess sich ferner dadurch erzielen, dass ein Zwischenglied dieser anscheinend ziemlich complicirten Reaction, das

Monoamin-triaquo-succinimidkupfer, $(\text{Su})_2\text{Cu}(\text{NH}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, isolirt werden konnte. Diese in blavioletten Prismen krystallisirende Substanz, welche bereits in der ersten Mittheilung erwähnt wurde, lässt sich am einfachsten in der Weise erhalten, dass man den Diaminkörper in nicht zu viel Wasser auflöst und in vacuo über

sich neutralisirt. Im ganzen werden also 4 Aequivalente Säure verbraucht. Für eine Verbindung, welche den Rest $(\text{Su})_2\text{Cu}$, jedoch kein Amin enthält, werden aus demselben Grunde nur 2 Aequivalente Säure verbraucht etc. Die Analysenresultate lassen sich hierbei sehr bequem in Hydroxytionen ausdrücken, indem man für jedes Aequivalent Basis einen OH-Rest berechnet.

¹⁾ Die in dieser Mittheilung ausgeführten kryoskopischen und Leitfähigkeits-Daten haben nur orientirende Bedeutung. Eingehendere Untersuchungen sollen später publicirt werden.

²⁾ C = Concentration, \mathcal{A} = Gefrierpunktserniedrigung, M = Molekulargewicht, i = van't Hoff'scher Coëfficient.

³⁾ v = Verdünnung in Litern, μ_1 und μ_2 = zwei unabhängige Werthe der Mol.-Leitfähigkeit, μ = Mittelwerth von μ_1 und μ_2 . Die Leitfähigkeit, wurde bei 25° bestimmt.

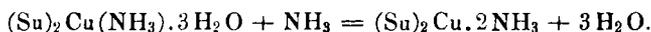
Schwefelsäure oder in starkem Zuge verdunsten lässt. Zur Analyse wurde die Substanz vorsichtig aus warmem Wasser unter Hinzufügen von etwas Ammoniak umkrystallisirt und zwischen Fliesspapier getrocknet.

0.1726 g Sbst.: 0.0411 g CuO. — 0.2456 g Sbst.: 0.01009 g Aminstickstoff.

$C_8H_{17}N_3O_7Cu$. Ber. Cu 19.22, $\frac{1}{3}$ N 4.24.

Gef. » 19.03, » 4.11.

Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Capillarröhrchen verflüssigt sich die Substanz gegen 130° , also bei bedeutend niedriger Temperatur als die Diamminverbindung. Alkoholisches Ammoniak bewirkt Rückverwandlung in das wasserfreie $(Su)_2Cu \cdot 2NH_3$:



Auf ähnliche Weise wirken auch aliphatische Amine und Pyridin ein. Es besteht hier offenbar ein complicirter Gleichgewichtszustand, welcher in Gegenwart von überschüssigem Wasser nach der Seite der Hydrate, durch überschüssiges Ammoniak resp. Amin hingegen nach der Seite der wasserfreien Diamminkörper verschoben wird.

Für eine weitere Beurtheilung der Verhältnisse, welche zwischen der Monoammin- und der Diammin-Verbindung existiren, ist noch die folgende Umwandlung von besonderem Interesse. Die Monoammintriaquoverbindung lässt sich aus festem Diamminsuccinamidkupfer erhalten, wenn man Letzteres in einer offenen Schale über mit etwas Schwefelsäure versetztem Wasser oder einfach an der Luft für einige Zeit liegen lässt.

Die ziegelrothe Substanz verwandelt sich hierbei in wenigen Tagen in das blauviolette Hydrat.

Ein solches Verhalten der Diamminverbindung erscheint um so auffallender, als dieselbe Substanz im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure oder über Phosphorsäureanhydrid wochenlang aufbewahrt werden kann, ohne irgend welche Veränderung zu erleiden.

Offenbar besteht eine ausgesprochene Tendenz zum Uebergang vom Typus $(Su)_2Cu \cdot 2NH_3$ zu dem höheren Typus $(Su)_2Cu \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$, falls die genügenden Mengen Wasser zur Verfügung stehen und für die Entfernung des überschüssigen Ammoniaks gesorgt wird.

Verbindungen der primären Amine.

Wie bereits mehrfach erwähnt wurde, kommt die Fähigkeit, complexe Verbindungen mit Succinimidkupfer einzugehen, auch substituirten Ammoniaken zu. Wir werden zunächst die primären Amine berücksichtigen, und zwar erscheint es am zweckmässigsten, die beiden ersten Glieder der homologen Reihe: die Methyl- und die Aethyl-

Aminverbindung, welche in ihrem Verhalten manche Anomalien aufweisen, gesondert zu behandeln.

Dimethylamin-succinimidkupfer, $(\text{Su})_2\text{Cu}$, $2\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$.

Dieser Körper wird, wie die entsprechende Ammoniakverbindung, nach der Oxydationsmethode dargestellt. Bei langsamem Erkalten der heissen alkoholischen Lösungen lassen sich lange, kupferrothe Nadeln erhalten, welche sich beim Erwärmen im zugeschmolzenen Capillarröhrchen gegen 168° unter Zersetzung verflüssigen.

0.2026 g Sbst.: 0.0498 g CuO. — 0.1500 g Sbst.: 0.0911 g H_2SO_4 (Congo).
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}$. Ber. Cu 19.76, OH-Ionen 21.13.
 Gef. » 19.64, » 21.06.

Eine Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Gefriermethode in Wasserlösung mit folgenden Resultaten ausgeführt:

$C = 1.294$ ($v = 25$). $d = 0.190$.
 Ber. M 322. Gef. M 127. $i = 2.53$.

Die Leitfähigkeitsmessung ergab bei 25° :

$v = 50$. $\mu = 95.5$.

Auch hier wachsen die Leitfähigkeitswerthe beim Stehen der Lösungen allmählich an.

Die Substanz löst sich in Wasser mit dunkelblauer Farbe auf. Die Lösungen riechen nach Methylamin und verhalten sich in jeder Hinsicht ganz wie diejenigen der Diamminverbindung.

Beim Verdampfen der concentrirten, wässrigen Lösung über Schwefelsäure entsteht auch hier ein blauviolettes Hydrat, welches mit der entsprechenden Ammoniakverbindung ähnliche Zusammensetzung $(\text{Su})_2\text{Cu}(\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und analoges Verhalten zeigt. Die aus warmem, mit etwas Methylamin versetztem Wasser umgelöste Substanz wurde zur Analyse zwischen Fliesspapier getrocknet.

0.2225 g Sbst.: 0.0511 g CuO. — 0.6020 g Sbst.: 0.0253 g Aminstickstoff. — 0.1275 g Sbst.: 0.05465 g H_2SO_4 (Congo).

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_7\text{Cu}$. Ber. Cu 18.44, $\frac{1}{3}\text{N}$ 4.07, OH-Ionen 14.79.
 Gef. » 18.35, » 4.20, » 14.87.

Ihr Schmelzpunkt liegt gegen 118° .

Gegenüber feuchter Luft ist die wasserfreie Methylaminverbindung noch weniger beständig als die entsprechende Ammoniakverbindung. Die kupferrothen Nadeln bedecken sich in wenigen Stunden mit violetten Flecken, und die Hydratbildung schreitet rasch vor.

Di-äthylamin-diaquo-succinimid-kupfer,
 $(\text{Su})_2\text{Cu}$, $2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$, $2\text{H}_2\text{O}$.

Die Aethylaminverbindung des Succinimidkupfers konnte bisher nicht in wasserfreiem Zustande erhalten werden. Lässt man Succin-

imid und alkoholische Aethylaminlösung auf metallisches Kupfer in einer Sauerstoffatmosphäre einwirken, so entsteht eine nach obiger Formel zusammengesetzte Verbindung und zwar ganz gleich, ob man wasserfreies Aethylamin oder seine 33-proc. wässrige Lösung benutzt. Die Farbe der Substanz ist kupferroth, und überhaupt unterscheidet sich diese in ihrem äusseren Aussehen nicht wesentlich von der Methylaminverbindung. Ihr Schmelzpunkt liegt aber bei etwas niedrigerer Temperatur (156°).

Zahlreiche, mit Substanzen verschiedener Darstellung ausgeführte Analysen bestätigten die Richtigkeit der Formel $(\text{Su})_2\text{Cu}, 2\text{C}_2\text{H}_5, \text{NH}_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

0.2711 g Subst.: 0.02039 g Aminstickstoff. — 0.2451 g Subst.: 0.1235 g H_2SO_4 (Congo). — 0.1711 g Subst.: 0.0875 g H_2SO_4 (Congo). — 0.1500 g Subst.: 0.0759 g H_2SO_4 . — 0.1500 g Subst.: 0.0764 g H_2SO_4 (Congo). — 0.2966 g Subst.: 0.1507 g H_2SO_4 (Methylorange). — 0.3721 g Subst.: 0.1865 g H_2SO_4 (Methylorange). — 0.2372 g Subst.: 0.0492 g CuO.



Ber. $\frac{1}{2}\text{N}$ 7.28, OH-Ionen 17.62, Cu 16.48.
Gef. » 7.52, » 17.47, 17.73, 17.54, 17.66, 17.61, 17.39, » 16.57.

Molekulargewichtsbestimmung:

C = 1.547 ($v = 25$). $f = 0.189$.

Ber. M 386. Gef. M 153. $i = 2.52$.

Leitfähigkeit bei 25°.

$v = 50$. $\mu = 90.5$.

Recht eigenthümlich verhält sich die Substanz gegenüber Wasser. Die wässrigen Lösungen weisen zwar ebenso, wie es bei den vorstehenden Verbindungen der Fall ist, starke Hydrolyse auf, es lässt sich indessen aus ihnen kein krystallisirtes aminhaltiges Hydrat erhalten. Wird eine concentrirte Lösung über Schwefelsäure abgedunstet, so scheiden sich allmählich am Boden des Gefässes schöne tafelförmige Krystalle von der Farbe des Kupfervitriols ab.

Ihre Analyse lieferte auf die Formel $(\text{Su})_2\text{Cu}.6\text{H}_2\text{O}$ des Succinimidkupfer-hexahydrates stimmende Zahlen.

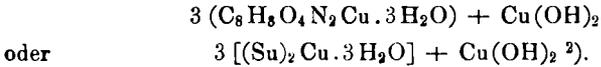
0.2267 g Subst.: 0.0494 g CuO. — 0.3502 g Subst.: 0.02731 g N nach Kjeldahl. — 0.2268 g Subst.: 0.0 g Aminstickstoff.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Cu}$. Ber. Cu 17.29, N 7.63, Aminstickstoff 0.0.

Gef. » 17.41, » 7.80, » 0.0.

Diese Verbindung ist mässig löslich in Wasser, kann aber daraus nicht ohne weiteres umkrystallisirt werden, da hierbei Hydrolyse stattfindet und anscheinend, wenigstens theilweise, basische Succinimidkupferderivate entstehen. Eine derartige basische Verbindung ist

bereits vor vielen Jahren von Landsberg¹⁾ erhalten worden, als er den Versuch machte, durch doppelten Umsatz von Kupferacetat mit Natriumsuccinimid das Succinimidkupfer darzustellen. Die Zusammensetzung der von diesem Forscher erhaltenen Körper entspricht der complicirten Formel:



Die Krystalle der Hexahydrate sind einige Zeit unzersetzt haltbar, allmählich verlieren sie aber unter Verwitterung ihr Krystallwasser und werden grün. Dieser Vorgang findet theilweise sogar beim Aufbewahren der Substanz in gut verschlossenen Flaschen statt, vollständig aber erst beim anhaltenden Trocknen im Vacuumexsiccator. Die Zusammensetzung der entwässerten Substanz ist einstweilen noch nicht ermittelt worden.

Eine ausserordentlich empfindliche Reaction des Succinimidkupfers (das Hexahydrat und die entwässerte Substanz zeigen sie in gleicher Weise) besteht darin, dass man eine kleine Menge der gepulverten Substanz mit einem Tropfen von Benzyl-, Allyl- oder Isobutyl-Amin benetzt und mit einem Glasstabe umrührt. Es findet fast momentan ein Farbumschlag statt, und der Tropfen gesteht zu einem Aggregat charakteristischer kupferrother Kryställchen der gebildeten Cupraminverbindung. Durch diese Reaction wird auch der Nachweis geliefert, dass im Hexahydrat ein unmittelbares Succinimidderivat vorliegt.

Die eben geschilderte Umwandlung, welche die Aethylaminsuccinimidkupferverbindung in wässriger Lösung erleidet, hat ihr Gegenstück in dem Verhalten dieser Substanz zur feuchten Luft. Im Gegensatz zu der entsprechenden Ammoniak- und Methylamin-Verbindung kann die Aethylaminverbindung in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre, ohne Veränderung zu erleiden, längere Zeit aufbewahrt werden. Offenbar besteht hier keine Tendenz zur Bildung einer Monoaminverbindung $(\text{Su})_2\text{Cu}$, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, $3\text{H}_2\text{O}$. Es scheint die Möglichkeit nicht ausgeschlossen zu sein, dass dieser Umstand gewissermassen darin seine Erklärung findet, dass die Aethylaminverbindung selbst wasserhaltig ist und somit einem höheren Typus als die entsprechenden NH_3 - und $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ -Derivate angehört.

¹⁾ Ann. d. Chem. 215, 172.

²⁾ Auch eine andere Succinimidkupferverbindung von ähnlicher Zusammensetzung ist von Landsberg erhalten worden.

Den Succinimid-Kupferverbindungen des Methyl- und Aethyl-Amins schliesst sich eine ganze Reihe Cupraminderivate des Succinimids an, welche sich von höheren primären Aminen ableiten. Diese Körper¹⁾ sind sämmtlich nach der Formel $(\text{Su})_2\text{Cu}$. 2a zusammengesetzt und stellen kupferrothe bis braunrothe, krystallinische Körper vor, welche aus heissem Alkohol oft in sehr charakteristischer Form — als asbestähnliche, verfilzte, lachsfarbene Masse — erhalten werden. Unter dem Mikroskop besteht diese aus sehr langen und dünnen Nadeln, welche ein an Schimmelpilzmycel lebhaft erinnerndes Bild bieten²⁾.

Die beiden Aminmoleküle sind in der Regel sehr fest gebunden. Sie entweichen weder im Exsiccator, noch an feuchter Luft. Selbst bei 100° sind die Verbindungen noch recht beständig. Auch besitzen sie keine wahrnehmbare Tendenz, Wasser zu addiren. Ihre Löslichkeit in Wasser vermindert sich mit steigendem Molekulargewicht des entsprechenden Amins, gleichzeitig aber wächst die Löslichkeit in Aether, Chloroform, Benzol, Aceton und ähnlichen Solventien. Die Schmelz- resp. Zersetzungs-Temperaturen liegen zum grössten Theil gegen 160—170°.

Ausser den bereits beschriebenen Cupraminderivaten des Succinimids sind solche noch für die folgenden primären Amine dargestellt und analysirt worden.

n-Propylamin, die vier isomeren Butylamine (*n*, *iso*, *sec.*, *tert.*), Isoamylamin, *n*-Hexylamin und Camphylamin.

Um Wiederholungen zu vermeiden, sollen die einzelnen Verbindungen nicht beschrieben werden. Ihre Haupteigenschaften ebenso wie ein Theil der Analysenresultate sind in der am Schluss der Abhandlung befindlichen Tabelle zusammengestellt.

Verhalten der secundären Amine.

Bei den secundären Aminen scheint die Fähigkeit, mit $(\text{Su})_2\text{Cu}$ rothgefärbte Diaminverbindungen einzugehen, im Vergleich mit den primären Aminen bedeutend abgeschwächt zu sein. Wasserfreie Diaminverbindungen konnten überhaupt nicht dargestellt werden. Eine beständige wasserhaltige Verbindung ist nur für das Dimethylamin erhalten worden. Diäthylamin giebt zwar einen rothgefärbten Körper,

¹⁾ Die Allylamin- und Benzylamin-Verbindungen sind bereits in der vorläufigen Mittheilung beschrieben worden.

²⁾ Diese eigenthümliche Form scheint aber nur bei den Derivaten solcher Amine aufzutreten, welche ein primäres Alkoholradical enthalten. Sie existirt z. B. bei den Derivaten des *n*-Butyl- und Isobutyl-Amins nicht, jedoch bei denjenigen des *sec.* und *tert.* Butylamins.

wenn man es auf das Hexahydrat $(\text{Su})_2\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ einwirken lässt, die gebildete Substanz zersetzt sich aber ausserordentlich leicht an der Luft, namentlich in Gegenwart von Feuchtigkeit, und konnte deshalb nicht näher untersucht werden.

Folgende secundäre Amine geben, mit dem Hexahydrat in Gegenwart von etwas Alkohol zusammengebracht, überhaupt keine Verbindung der rothen Reihe, wengleich hierbei das Succinimidkupfer mit blauer Farbe in Lösung geht:

Dipropylamin (norm.), Diisobutylamin, Diisoamylamin, Dibenzylamin (?), Methylbenzylamin und Aethylbenzylamin.

Auch konnte bei dieser Gelegenheit keine anderweitige krystalinische Verbindung isolirt werden.

Bis-dimethylamin-diaquo-Succinimidkupfer,
 $(\text{Su})_2\text{Cu}, 2(\text{CH}_3)_2\text{NH}, 2\text{H}_2\text{O}.$

Diese Verbindung, welche mit dem bereits beschriebenen Aethylaminderivat isomer ist, wird am besten nach der Oxydationsmethode unter Verwendung von käuflicher 33-procentiger Dimethylaminlösung erhalten. Sie lässt sich aus heissem Alkohol in Gegenwart von etwas freiem Amin unzersetzt umkrystallisiren. Zur Analyse wurde die Substanz zwischen Fliesspapier getrocknet.

0.1840 g Sbst.: 0.0377 g CuO. — 0.2815 g Sbst.: 0.0580 g CuO. — 0.2893 g Sbst.: 0.02124 g Aminstickstoff. — 0.3509 g Sbst.: 0.02628 g Aminstickstoff. — 0.1406 g Sbst.: 0.07084 g H_2SO_4 (Methylorange). — 0.2688 g Sbst.: 0.1356 g H_2SO_4 (Congo). — 0.1342 g Sbst.: 0.0678 g H_2SO_4 (Congo).

$(\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6)\text{Cu}.$

Ber. Cu 16.48, $\frac{1}{2}$ N 7.28, OH-Ionen 17.62.

Gef. » 16.37, 16.46, » 7.34, 7.49, » 17.47, 17.50, 17.52.

Der Körper stellt ein dunkelbraunrothes Krystallpulver vor, das sich unter dem Mikroskop als Aggregat kurzer Prismen, welche anscheinend dem tetragonalen System angehören, erweist.

Die Substanz ist viel leichter löslich in Wasser und besonders in Alkohol, als die entsprechende Aethylaminverbindung. Ihr Schmelzpunkt liegt gegen 133° .

Die wässrigen Lösungen sind blaugrün gefärbt, riechen nach Dimethylamin und werden bei starkem Verdünnen trübe. Ueber den Grad der hierbei stattfindenden Hydrolyse können folgende Daten einige Auskunft geben:

Molekulargewichtsbestimmung:

$c = 1.547$ ($v = 25$); $d = 0.22$.

Ber. M 386. Gef. M 132. $i = 2.94$.

Leitfähigkeit bei 25° :

$v = 50$. $\mu = 112.1$.

Verhalten der tertiären Amine.

Tertiäre Amine der aliphatischen Reihe sind überhaupt nicht befähigt, mit Succinimidkupfer fassbare Verbindungen einzugehen. Folgende Amine wurden in dieser Hinsicht mit negativem Resultat untersucht:

Trimethylamin, Triäthylamin, Tripropylamin (normal), Triisobutylamin, Triisoamylamin, Tribenzylamin.

Oxydirt man metallisches Kupfer in Gegenwart von einem tertiären Amin, so geht die Reaction recht träge von statten, die Flüssigkeit wird allmählich¹⁾ grünlichblau und scheidet ein Krystallpulver ab, welches aus dem Hexahydrat, $(\text{Su})_2\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, besteht.

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man in wässrigem Alkohol Kupferchlorid und Succinimid auflöst und mit 33-proc. Trimethylaminlösung versetzt. Die Gegenwart des tertiärenamins scheint das Reactionsproduct vor der Hydrolyse zu schützen, was vielleicht auf die Existenz recht unbeständiger, in wässriger Lösung stark dissociirter Verbindungen der tertiären Amine mit dem Succinimidkupfer hindeutet²⁾.

Ein abweichendes Verhalten zeigen dagegen gewisse heterocyclische Amine mit tertiär gebundenem Stickstoff, und vor allem solche, die einen Pyridinkern enthalten, z. B. Pyridin, Picolin, Chinolin, Isochinolin etc.

Eingehender wurde nur das

Dipyridin-succinimidkupfer, $(\text{Su})_2\text{Cu} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, untersucht. Diese Verbindung lässt sich sowohl nach der Oxydationsmethode, als auf synthetischem Wege aus Succinimidkupfer und Pyridin in alkoholischer Lösung erhalten. Ihre Analyse ergab:

0.2212 g Sbst.: 0.0422 g CuO. — 0.1960 g Sbst.: 0.0370 g CuO.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}$. Ber. Cu 15.22. Gef. Cu 15.24, 15.08.

Die Verbindung stellt ein braunrothes Krystallpulver vor, welches sich beim Erwärmen im Capillarröhrchen gegen 175° unter Zersetzung verflüssigt und längere Zeit ohne Veränderung im Vacuumexsiccator

¹⁾ Es ist zweckmässig, den Vorgang bei etwa 40—50° sich abspielen zu lassen.

²⁾ Es ist recht bemerkenswerth, dass eine ähnliche Wirkung auch von so schwachen Basen, wie Harnstoff und selbst Dimethylpyron, ausgeübt wird. Bei der Oxydation von Kupfer in Gegenwart von Succinimid und Harnstoff wurde das Hexahydrat erhalten, welches bei der Analyse folgende Resultate ergab:

0.1073 g Sbst.: 0.0233 g CuO.

$(\text{Su})_2\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 17.29. Gef. Cu 17.35.

über Schwefelsäure aufbewahrt werden kann. Sie löst sich in Wasser sehr leicht mit blauer Farbe auf. Die Lösungen riechen stark nach Pyridin.

Kryoskopisches Verhalten:

$c = 1.665$ ($v = 25$). $\mathcal{A} = 0.192$.

Ber. M 418. Gef. M 162. $i = 2.58$.

Leitfähigkeit:

$v = 50$. $\mu = 3.05$.

Die Molekularleitfähigkeit ist also hier bedeutend kleiner, als bei den Verbindungen der aliphatischen Amine. Vielleicht steht dieses mit der kleinen Affinitätsconstante des Pyridins in Zusammenhang.

Löst man die braunrothe Pyridinverbindung in etwas Wasser auf und lässt über Schwefelsäure verdunsten, so scheiden sich sehr schöne, blauviolette, nadelförmige oder prismatische Krystalle aus, welchen nach der Analyse die Formel $(\text{Su})_2\text{Cu} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zuzukommen scheint.

0.2254 g Sbst.: 0.0500 g CuO. — 0.2315 g Sbst.: 0.0516 g CuO. —
0.3411 g Sbst.: 0.07515 g Pyridin¹⁾. — 0.3514 g Sbst.: 0.07354 g Pyridin.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5\text{Cu}$. Ber. Cu 17.82, Pyridin 22.16.

Gef. » 17.72, 17.81, » 22.03, 20.93.

Die wasserfreie Pyridinverbindung ist demnach der Ammoniak- und der Methylamin-Verbindung insofern ähnlich, als sie befähigt ist, in Gegenwart von Wasser 1 Mol. Pyridin zu verlieren, jedoch scheint hier diese Reaction keinen Uebergang zum höheren Typus zu bewirken²⁾.

Löst man nun die violette Verbindung in Wasser auf und lässt wiederum über Schwefelsäure verdunsten, oder führt einen ähnlichen Versuch mit der Dipyridinverbindung in Gegenwart von viel Wasser aus, so scheiden sich am Boden des Gefässes grosse, kupfervitriolähnliche Krystalle ab, welche sich als das Hexahydrat des Succinimids erwiesen.

0.1684 g Sbst.: 0.0458 g H_2SO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Cu}$. Ber. OH-Ionen 9.25. Gef. OH-Ionen 9.44.

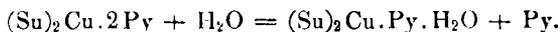
Diese Reaction ist zur Zeit die bequemste Methode, um das Hexahydrat in grösseren Mengen darzustellen³⁾.

¹⁾ Titrimetrisch (nach Abtreiben mit Magnesia) in Gegenwart von Methylorange bestimmt.

²⁾ Der Wassergehalt der violetten Pyridinverbindung soll durch neue, an verschiedenen Präparaten ausgeführte Analysen verificirt werden.

³⁾ Die hierzu erforderliche Dipyridinverbindung wird am besten nach der Oxydationsmethode dargestellt, wobei man zweckmässig das Reaktionsgemisch auf etwa 40° erwärmt.

Die Hydrolyse des Dipyridinsuccinimidkupfers verläuft somit in zwei Phasen gemäss den folgenden Gleichungen:



Theoretisches.

Obschon das Studium der Kupfersuccinimidderivate bei weitem noch nicht abgeschlossen ist, sei es mir doch gestattet, bereits jetzt einige allgemeine Ergebnisse dieser Untersuchung kurz zusammenzufassen.

Besonderes Interesse bieten selbstverständlich die rothen Diaminverbindungen, welche in ihrer Zusammensetzung, Entstehungsweise und Farbe, sowie in vielen anderen Eigenschaften grosse Analogie untereinander aufweisen, und eine recht charakteristische Gruppe complexer Verbindungen vorstellen.

Was zunächst den Beständigkeitsgrad dieser Verbindungen anbelangt, so ist besonders hervorzuheben, dass derselbe in keinem unmittelbaren Verhältniss zur Affinitätsconstante der entsprechenden Amine zu stehen scheint; denn die Fähigkeit, beständige Verbindungen einzugehen, kommt ebenso den stärksten Basen (Aethylamin, Dimethylamin etc.) wie den schwächsten (Pyridin, Chinolin etc.) zu.

Im Gegentheil, scheint hier die Constitution des in Frage stehenden Amins maassgebend zu sein. So haben wir bereits darauf hingewiesen, dass die grösste Beständigkeit den Verbindungen der primären Amine zukommt. Verbindungen der secundären Amine sind nur für die ersten Glieder der homologen Reihe, diejenigen der tertiären aliphatischen Amine überhaupt nicht darstellbar. Die Affinität des Complexes $(\text{Su})_2\text{Cu}$ zu den beiden Aminmolekülen nimmt also beim Uebergang von den primären zu den secundären und tertiären Aminen regelmässig ab.

Ferner ist es von Interesse, dass auch bei tertiären Aminen die Fähigkeit, beständige Succinimidverbindungen zu bilden, nicht bloss durch Basicitätsverhältnisse bedingt wird; denn das stark basische Trimethylamin verbindet sich ebenso wenig mit Succinimidkupfer wie das schwach basische Triamylamin. Die Sonderstellung, welche einige Basen der Pyridinreihe einnehmen, lässt sich vielmehr durch die gesteigerte Reactionsfähigkeit des tertiären Stickstoffatoms erklären, welches unter dem Einfluss der benachbarten, cyclisch gebundenen Kohlenstoffatome steht. In ähnlichen Verhältnissen befindet sich zum Beispiel die Carbonylgruppe in den cyclischen Polymethylenketonen,

welche nach den Versuchen von Petrenko-Kritschenko¹⁾ gesteigerte Reactionsfähigkeit gegenüber Hydroxylamin und Phenylhydrazin aufweisen.

Constitution. Ueber die chemische Function der Cupraminderivate des Succinimids lässt sich vorläufig nicht viel aussagen. Offenbar gehören diese Verbindungen den complexen Cuprammoniumsalzen an. Das Succinimid²⁾ spielt hierbei die Rolle einer schwachen Säure, und zwar wird in Anbetracht der grossen Beständigkeit, welche die meisten zur Diaminreihe gehörigen Körper auszeichnet, der Schluss wohlberechtigt erscheinen, dass hier der Imidstickstoff mit dem Kupferatom in unmittelbarer Verbindung steht. Ist dies aber der Fall, so ergiebt sich für die Verbindungen $(\text{Su})_2\text{Cu}\cdot 2a$ die allgemeine Coordinationsformel $[(\text{Su})_2\text{Cu}\cdot 2a]$, in welcher 4 Coordinationsstellen des Kupferatoms besetzt sind.

Allerdings sollten hiernach die Diaminverbindungen keine ionisierbaren Succinimidreste enthalten, während thatsächlich das Gegentheil der Fall ist; jedoch erscheint dieser Einwurf nicht stichhaltig, wenn man bedenkt, dass die betreffenden Verbindungen in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten sind, wobei neue ionisierbare Verbindungen entstehen können.

Ob nicht etwa derartige ionisierbare Körper in den violetten Triaquoverbindungen vorliegen, welchen in diesem Falle die Coordinationsformel, $[\text{Cu}\cdot a\cdot 3\text{H}_2\text{O}]\text{Su}_2$, zukommen würde, lässt sich vorläufig nicht entscheiden, ist aber an und für sich nicht unwahrscheinlich.

Vielleicht werden sich diese und andere ähnliche Fragen beantworten lassen, nachdem das kryoskopische Verhalten und die Leitfähigkeit der Kupfersuccinimidderivate eingehender studirt worden ist, als es bisher geschehen konnte, und zwar wird es hierbei von besonderem Interesse sein, auch die nichtwässrigen Lösungen zu berücksichtigen.

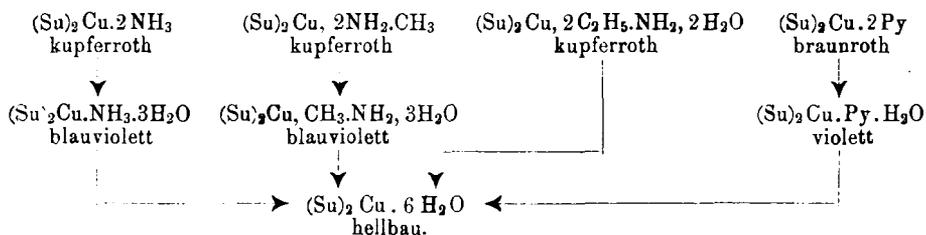
Farbenverhältnisse. Recht eigenthümliche Verhältnisse bieten die Cupraminsuccinimidderivate in Bezug auf ihre Farbe. Die Verbindungen der Diaminreihe sind sämmtlich kupferroth oder braunroth gefärbt³⁾; verlieren sie, unter Hinzutreten von Wasser, ein Atom Amin, so resultiren violett gefärbte Monoaminverbindungen; macht schliesslich die Hydrolyse noch einen Schritt weiter, so entsteht das hellblaue aminfreie Hexahydrat, $(\text{Su})_2\text{Cu}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

¹⁾ Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 33, 432; 35, 146.

²⁾ Vergl. Walden, Zeitschr. für physikal. Chem. 8, 484. Rubzoff, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 17, 277; Landsberg, loc. cit.

³⁾ Die meisten Verbindungen $\text{CuX}_2\cdot 2a$ sind grün oder blaugrün gefärbt.

Diese Verhältnisse sind in der folgenden Zusammenstellung veranschaulicht:



Die Reihenfolge der Farbentöne: roth-violett-blau wird bekanntlich nach der von Schütze¹⁾ vorgeschlagenen Nomenclatur als bathochrom (Vertiefung der Farbe) bezeichnet und entspricht einem allmählichen Vorrücken eines Absorptionsstreifens von dem ultravioletten zum rothen Ende des Spectrums. Gewöhnlich wird, insofern man sich auf analoge Verbindungen beschränkt, eine solche Farbenveränderung durch Anhäufung von gewissen bathochromen Atomgruppen im Molekül bedingt. Nun ist es leicht ersichtlich, dass in unserem Falle als solche bathochromen Gruppen weder die Aminmoleküle, noch die Wassermoleküle zu betrachten sind.

Diaminverbindungen.

Substanz	Schmelzpunkt	$i.$ $v = 25$	$\mu.$ $v = 50$	Cu ber.	Cu gef.
$(\text{Su})_2\text{Cu} \cdot 2\text{NH}_3$	193 ⁰	1.98	39.5	21.64	21.60
$(\text{Su})_2\text{Cu} \cdot 2\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$	168 ⁰	2.53	95.5	19.76	19.64
$(\text{Su})_2\text{Cu} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	156 ⁰	2.52	90.5	16.48	16.57
$(\text{Su})_2\text{Cu} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2$ n.	167 ⁰	2.57	72.6	16.83	16.92
$(\text{Su})_2\text{Cu} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NH}_2$ n.	166 ⁰	—	—	15.67	15.60
» iso.	171 ⁰	—	—	15.67	15.66
» sec.	—	—	—	15.67	15.56
» tert.	161 ⁰	—	—	15.67	15.60
$(\text{Su})_2\text{Cu} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{NH}_2$ iso.	171 ⁰	—	—	14.65	14.94
$(\text{Su})_2\text{Cu} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{NH}_2$ n.	161 ⁰	—	—	13.76	13.63
$(\text{Su})_2\text{Cu} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$	172 ⁰	—	—	17.01	16.83
$(\text{Su})_2\text{Cu} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$	181 ⁰	—	—	13.42	13.34
$(\text{Su})_2\text{Cu} \cdot 2\text{C}_9\text{H}_{15} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ²⁾	—	—	—	11.23	11.38
$(\text{Su})_2\text{Cu} \cdot 2 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{NH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	133 ⁰	2.94	112.1	16.48	16.42
$(\text{Su})_2\text{Cu} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ³⁾	175 ⁰	2.58	3.05	15.22	15.16

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 9, 109.

²⁾ Camphylaminverbindung.

³⁾ Pyridinverbindung.

Die Vertiefung der Farbe wird hier vielmehr dadurch bedingt, dass die Anzahl der Aminmoleküle im Complexmolekül der Succinimidverbindungen allmählich abnimmt. Inwieweit die Farbe dieser Verbindungen von ihrer Constitution abhängt, muss vorläufig dahingestellt werden. Vielleicht spielt hierbei die Bindungsweise des Succinimidrestes mit dem Kupferatom auch eine gewisse Rolle. Andererseits darf aber auch nicht ausser Acht gelassen werden, dass durch Basicitätsabschwächung auch in manchen organischen Farbstoffen Vertiefung der Farbe¹⁾ erzielt werden kann.

Nachschrift.

In dem hier soeben eingetroffenen 9. Heft der »Berichte« befindet sich die Abhandlung von H. Ley, in welcher u. a. ebenfalls das Hexahydrat des Succinimidkupfers²⁾ beschrieben ist. Dasselbe wurde auf anderem Wege, als von mir, erhalten, jedoch erweisen sich die Eigenschaften als ganz dieselben.

516 Emil Fischer: Synthese von Polypeptiden. XIII. Chloride der Aminosäuren und Polypeptide und ihre Verwendung zur Synthese.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. August 1905.)

Durch Schütteln mit Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid lassen sich manche Aminosäuren in chlorhaltige Producte verwandeln, die nach Zusammensetzung und Reactionen als die salzsauren Salze ihrer Chloride von der allgemeinen Formel $R \cdot CH(NH_3Cl) \cdot COCl$ aufzufassen sind. Speciell beschrieben wurden in der Mittheilung IX³⁾ die Derivate des racemischen Alanins, der Aminobuttersäure und des Leucins. Für die letzte Verbindung wurde dann ferner gezeigt, dass sie mit Glykocolester sich leicht zum Leucylglycinester verkuppeln lässt

Bei der weiteren Prüfung dieser vielversprechenden synthetischen Methode hat sich gezeigt, dass alle einfachen Aminosäuren unter

¹⁾ Vergl. Stock, Journ. für prakt. Chem. 47, 401. Kehrman, Arch. des sciences physiques et naturelles de Genève 10, 97.

²⁾ Das Hexahydrat ist von mir bereits vor einem Jahre in dem Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. beschrieben worden (Sitzungsbericht Nr. 5, Jahrg. 1904).

³⁾ Diese Berichte 38, 606 [1905].