

**98. H. Ley und F. Werner: Über abnorm farbige, komplexe  
Metallsalze der Säureimide.**

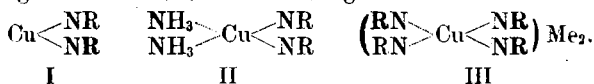
[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 1. Februar 1907).

Vorliegende Untersuchung, die an unsere früheren Beobachtungen<sup>1)</sup> anknüpft, bringt ein sehr eklatantes Beispiel für die Tatsache, daß durch Betätigung von Nebervalenzen die charakteristische Lichtabsorption eines farbigen Salzes eine totale Änderung erleiden kann. Wie übereinstimmend von dem einen von uns, sowie von Tschugaeff<sup>2)</sup> nachgewiesen wurde, besitzt wasserhaltiges Kupfersuccinimid,  $\text{Cu}(\text{NC}_4\text{O}_2\text{H}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , die bei den meisten wasserhaltigen Kupfersalzen anzutreffende blaue Farbe; ähnlich ist, wie zu erwarten und wie jetzt gefunden wurde, die Farbe der Kupfersalze des Phthalimids, Camphersäureimids, sowie des Dibenzamids, die sämtlich die Atomgruppierung  $\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot$  enthalten.

Unter bestimmten Bedingungen entstehen jedoch durch Einwirkung von Kupferacetat auf die Alkalisalze der Säureimide alkalihaltige Verbindungen, denen, wie neulich beim Camphersäureimid zuerst aufgefunden wurde, die Zusammensetzung  $\text{Me}_2\text{Cu}(\text{NR})_4$  zukommt (Me = Alkalimetall, HNR = Säureimid). Diese als Komplexsalze aufzufassenden Verbindungen sind durch rote bis violettrote Farbe ausgezeichnet und außer beim Camphersäureimid beim Phthalimid und Dimethylmaleinsäureimid aufgefunden worden. Auch beim Succinimid ist diese Komplexsalzbildung angedeutet; wird nämlich die konzentrierte, wäßrige Lösung von Kupfersuccinimid mit einer Lösung von Natriumsuccinimid im Überschuß versetzt, so findet deutlicher Farbwechsel von Blau resp. Grünblau nach Violett statt; vielleicht gelingt es hier, durch Bestimmung der Überführungsverhältnisse im Nernst'schen Apparate die Existenz eines kupferhaltigen Anions direkt nachzuweisen.

Schon früher wurde darauf hingewiesen, daß Kupfersuccinimid (I) eine Metallstickstoffbindung enthält, die für sich noch keine abnorme Lichtabsorption bedingt; letztere findet erst statt, wenn das Metall gleichzeitig seine Nebervalenzen betätigt.



So sind gewisse, von Tschugaeff studierte Aminadditionsprodukte II rot bis braunrot, die hier genauer beschriebenen, anionischen Komplexsalze III violett bis rot.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 2177 [1901]. <sup>2)</sup> S. die vorangehende Abhandlung.

Es liegt nahe, anzunehmen, daß die Änderung der Lichtabsorption bei Übergang eines einfachen Salzes (Ions) in ein Komplexsalz (Komplexion) mit der Volumvergrößerung und damit der Erhöhung der Haftintensität (des Ions) in Zusammenhang steht, die den Vorgang der Komplexbildung begleiten.

1. Normales Camphersäureimidkupfer. 1.81 g Imid (1 Mol.) wurden in 9 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. Natronlauge gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 1 g Kupferacetat ( $\frac{1}{2}$  Mol.) versetzt. Zuerst fällt ein blauvioletter Niederschlag aus, der bei weiterem Zusatz von Kupferacetat eine himmelblaue Farbe annimmt. Das über Chlorcalcium getrocknete Salz enthielt 4 Moleküle Krystallwasser:

0.4026 g Sbst.: 0.0658 g CuO. — 0.2289 g Sbst.: 10.95 ccm N ( $22^{\circ}$ , 747 mm).

$(C_{10}H_{14}O_2N)_2Cu \cdot 4H_2O$ . Ber. Cu 12.83, N 5.66.  
Gef. » 13.06, » 5.32.

Das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer lösliche, blaue, mikrokrystallinische Salz scheidet schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser Kupferoxyd (bezw. hydratisches Oxyd) ab. Der Beschreibung des

2. komplexen Camphersäureimid-kupfer-kaliums<sup>1)</sup> wollen wir noch hinzufügen, daß das rotviolette Salz beim Liegen an der Luft allmählich seine Farbe verliert, indem es durch Aufnahme von Kohlensäure zersetzt wird.

3. Normales Phthalimidkupfer wurde analog dem ersten Salze aus Phthalimidkalium und Kupferacetat in Form hellblauer mikroskopischer Blättchen gewonnen, die in Wasser fast unlöslich sind. Bei längerem Kochen mit Wasser tritt Ausscheidung von Kupferoxyd ein.

0.1000 g Sbst.: 0.0222 g CuO.

$(C_8H_4O_2N)_2Cu$ . Ber. Cu 17.8. Gef. Cu 17.7.)

4. Komplexes Phthalimid-kupfer-kalium entsteht bei Überschuß des Kaliumsalzes in folgender Weise: 2.8 g Phthalimidkalium werden in wenig Wasser gelöst und tropfenweise eine wäßrige Lösung von 0.5 g Kupferacetat zugesetzt. Bei jedem Tropfen entstand ein Niederschlag von rotvioletter Farbe. Das auf Ton gestrichene und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknete Salz gab folgende Analysenzahlen:

0.2000 g Sbst.: 0.0178 g CuO, 0.0482 g  $K_2SO_4$  — 0.4660 g Sbst.: 0.0427 g CuO, 0.1158 g  $K_2SO_4$  — 0.4672 g Sbst.: 0.0427 g CuO, 0.1083 g  $K_2SO_4$

$(C_8H_4O_2N)_4CuK_2 \cdot 4H_2O$ . Ber. Cu 7.97,

K 9.83.

Gef. » 7.10, 7.32, 7.30, » 10.80, 11.16, 10.41.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 2180 [1906].

Der beträchtlich zu hohe Kaliumwert erklärt sich dadurch, daß dem Salze stets gewisse Mengen Kaliumphthalimid anhaften, von denen es nicht befreit werden kann. Ferner wurde in einer Probe frisch gefällten und abgepreßten, aber noch feuchten Salzes das Verhältnis von Kupfer zu Kalium ermittelt: in einer unbestimmten Menge des feuchten Salzes wurde gefunden: 0.0667 g CuO neben 0.1649 g  $K_2SO_4$ , woraus sich das Atomverhältnis von  $Cu : K = 1 : 2.25$  berechnet.

Es dürfte wohl keinem Zweifel unterliegen, daß das Salz die dem Camphersäureimidderivat analoge Zusammensetzung hat.

Schließlich wurden noch mit dem Imid der Dimethyl-maleinsäure, die nach den Angaben von Michael<sup>1)</sup> aus  $\alpha, \beta$ -Dimethyl-äpfelsäure gewonnen wurde, einige Versuche angestellt. Das normale Salz stellt eine himmelblaue Krystallmasse dar, die komplexe Kupfer-natrium-Verbindung bildet schöne dunkelviolettrote Krystalle, die durch Wasser zersetzt werden. Aus Mangel an Substanz haben wir uns vorläufig damit begnügt, qualitativ in dem komplexen Salze Kupfer und Alkali nachzuweisen. Beide Salze verhalten sich den vorher beschriebenen analog; hervorzuheben ist noch, daß sie sich in heißem Alkohol in gelbbrauner Farbe lösen; ob in diesen Lösungen Alkohol-sole des Kupferoxyds vorliegen, die dem früher beschriebenen<sup>2)</sup> Hydrosol dieses Oxyds vergleichbar sind, muß erst eine eingehende Untersuchung lehren.

Auch die rotviolette Färbung, die Cyanursäure in alkalischer Lösung mit Cuprisalzen erzeugt und die, wie Schiff<sup>3)</sup> zuerst erwähnt, der typischen Biuretreaktion gleicht, dürfte wie diese selbst, auf der Bildung komplexer Kupfer-alkali-cyanurate beruhen, denen eine ähnliche Konstitution zukommt wie dem zuerst von uns isolierten Camphersäureimidkomplex.

Die Untersuchung der komplexen Cyanursäurederivate soll von uns fortgesetzt werden.

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **46**, 298; über das Imid siehe: Weidel und Brix, Wien. Monatssch. **1**, 611 [1882].

<sup>2)</sup> H. Ley, diese Berichte **38**, 2200 [1905].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **299**, 236.