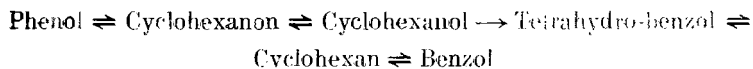


36. Walther Schrauth, Wilhelm Wege und Fritz Danner: Über hydrierte polycyclische Ringsysteme, I. Mitteilung: Über die Hydrierung des Phenols und die hierbei entstehenden Nebenprodukte.

Eingegangen am 25. November 1922.

Die Hydrierung des Phenols ist bereits mehrfach beschrieben worden, die Bedingungen, unter denen die einzelnen Autoren gearbeitet haben, sind aber nicht immer die gleichen gewesen. Sabatier und Senderens¹⁾ leiteten ebenso wie Skita und Ritter²⁾ Phenol-Dämpfe mit einem mäßigen Wasserstoffstrom über reduziertes Nickel und erhielten so neben einem als Hauptprodukt entstehenden Gemisch aus Cyclohexanol und Cyclohexanon 5--10% unverändertes Phenol und daneben kleine Mengen von Cyclohexan, Tetrahydro-benzol und Benzol. Nach ihren Untersuchungen ergibt sich bei der Hydrierung des Phenols ein Gleichgewicht zwischen den genannten Substanzen, das nach den beiden letztgenannten Autoren, vom Phenol ausgehend, nach dem Schema



die ganze Reihe der genannten Produkte durchläuft.

In gewissen Gegensatz zu diesem in gasförmiger Phase verlaufenden Arbeitsprozeß steht das Verfahren von Ipatiew³⁾, der die Hydrierung des Phenols in flüssiger Phase unter hohen Drucken zur Durchführung brachte. Ipatiew hydrierte in seinem Apparat Phenol mit einem Nickeloxyd-Katalysator bei 245° und 189 Atm. Druck in 14 Stdn. zu Cyclohexanol; seine Mitteilungen enthalten aber keinerlei Angaben, die das Entstehen irgendwelcher Nebenprodukte vermuten lassen. Man muß deshalb annehmen, daß bei dieser Druck-Hydrierung entweder das oben genannte Gleichgewicht zugunsten einer quantitativen Cyclohexanol-Bildung verschoben ist, oder daß dem genannten Autor die während des Hydrierungsprozesses etwa gebildeten Nebenprodukte entgangen sind, weil sie vielleicht unter dem Einfluß der angewandten Bedingungen eine Umwandlung erfahren haben, die sie nicht mehr in gleicher Weise leicht erkennen läßt. Es war deshalb interessant, durch vergleichende Versuche festzustellen, ob die Druck-Hydrierung

¹⁾ C. r. 137, 1025, C. 1904, I 279

²⁾ B. 44, 668 [1911].

B. 40, 1286 [1907].

des Phenols auch unter gemäßigten, technisch durchführbaren Bedingungen gegenüber der von Sabatier angewandten Methode solche hier kurz angedeuteten Unterschiede im Reaktionsverlaufe auftreten läßt, oder ob auch sie zu einem Gleichgewicht führt, wie es beim Arbeiten in gasförmiger Phase erhalten wird.

Hierbei bedienten wir uns zunächst einer Apparatur und der gleichen Arbeitsweise, wie sie Schroeter zuerst für die Herstellung der hydrierten Naphthaline verwendet hat¹⁾. Das Phenol wurde in einen im Deckel mit Rührwerk, Manometer, Thermometerstutzen, Gaszu- und -ableitungsrohr versehenen, evakuierten Autoklaven gleichzeitig mit dem Katalysator eingesaugt, Wasserstoff bis zu einem Druck von 15 Atm. eingeblasen und unter Rühren bis zu der Temperatur angeheizt, bei welcher die Wasserstoff-Aufnahme genügend schnell erfolgte. Von Zeit zu Zeit wurde der Wasserstoff frisch aufgeblasen, und schließlich wurde das Reaktionsprodukt nach Beendigung der Gasaufnahme aus dem Autoklaven abdestilliert. Für das Arbeiten in gasförmiger Phase verwendeten wir im wesentlichen die gleiche Anordnung, wie sie auch von Sabatier selbst eingehend beschrieben ist²⁾.

Da reines Nickel aber bei der Hydrierung des Phenols den katalytischen Prozeß nicht mit befriedigender Schnelligkeit verlaufen ließ, bedienten wir uns im Anschluß an die Beobachtungen Ipatiew's³⁾ und in Übereinstimmung auch mit anderen, technisch gemachten Erfahrungen⁴⁾ eines aus Kupfer und Nickel stets in gleicher Weise hergestellten Katalysator-Gemisches, das aus einer Mischlösung der Sulfate durch Fällung mit überschüssiger Sodalösung und nachfolgende Reduktion des so gewonnenen Niederschlages im Wasserstoffstrom bei etwa 300° erhalten wurde.

Wie vorauszusehen ist, erfordert das Arbeiten in gasförmiger Phase für eine vollkommene Hydrierung erheblich längere Zeit als das Arbeiten unter Druck. Während in letzterem Falle 500 g Phenol schon nach 1—1½ Stdn. Wasserstoff nicht mehr nachweisbar aufnahmen, so daß nach weiteren 30 Min. in der Regel ein vollkommen phenol-freies Reduktionsprodukt erhalten wurde, beanspruchte die Hydrierung der gleichen Substanzmenge in gasförmiger Phase etwa 15 Stdn., ohne daß sich in dieser Zeit ein phenol-freies Erzeugnis ergab. Das im letzteren Falle erhältliche Reaktionsgemisch bestand den Angaben der früheren Autoren entsprechend durchschnittlich aus 80—83% Cyclohexanol, 6—9% Cyclohexanon, etwa 10% Phenol, und enthielt daneben kleinere Mengen von leicht siedenden Nebenprodukten, die aber nicht genauer untersucht wurden. In ähnlicher Weise ließen aber auch die mit dem gleichen Katalysator aus der Druck-Hydrierung erhaltenen Endprodukte einen einheitlichen Charakter

¹⁾ A. 426, 1 [1922].

²⁾ Sabatier, Die Katalyse, 1914.

³⁾ B. 43, 3387 [1910].

⁴⁾ D. R. P. 298541.

vermissen, indem sie stets mehr oder weniger große Mengen, meist zwischen 9 und 14%, an Cyclohexanon enthielten, gleichgültig, ob die Hydrierung nach 2 Stdn. abgebrochen oder darüber hinaus noch fortgesetzt wurde. Selbst bei einer Ausdehnung des Arbeitsprozesses über 15 Stdn. war fast ausnahmslos ein Keton-Gehalt von 12—14% nachweisbar. Die übrigen, beim Arbeiten in gasförmiger Phase beobachteten leichtsiedenden Nebenprodukte wurden aber bei der Druck-Hydrierung in keinem Falle gefunden; doch war es auffallend, daß statt ihrer neben geringen Mengen von Wasser stets wenigstens 2—3% eines hochsiedenden, dunkel gefärbten Öles auftraten, das als Rückstand bei der Destillation des zwischen 153° und 162° siedenden Hauptproduktes hinterblieb, und dessen Menge um so größer war, je länger das Phenol bei Gegenwart des Katalysators unter Hitze und Druck der Einwirkung des Wasserstoffes überlassen wurde. Bei ungewöhnlich langer Hydrierungsdauer (ca. 20 Stdn.) konnten sogar bis zu 10% solcher Rückstände gewonnen werden. Da die Zusammensetzung des flüchtigen Hauptproduktes aber auch dann eine wesentliche Änderung nicht erfuhr, muß man annehmen, daß sich unter den gegebenen Bedingungen ein Kondensationsprozeß vollzieht, an dem entweder das gebildete Cyclohexanol oder wahrscheinlicher das ihm beigemischte Cyclohexanon wesentlich beteiligt ist. Das anfänglich vorhandene Gleichgewicht zwischen Alkohol und Keton würde in solchem Falle zwar fortlaufend gestört werden, dürfte sich aber unter dem Einfluß des auch dehydrierend wirkenden Katalysatorgemisches¹⁾ stets in Kürze wieder herstellen, so daß sich die mit der Hydrierungsdauer zunehmende Bildung des fraglichen Kondensationsproduktes hieraus zwanglos erklären ließe.

Kondensationsprodukte des Cyclohexanons sind nun bereits seit langer Zeit bekannt, und im besonderen ist die Bildung von Cyclohexenyl-cyclohexanon und Di-cyclohexenyl-cyclohexanon unter den verschiedensten Bedingungen beobachtet worden²⁾. Ein analoger Kondensationsprozeß würde im vorliegenden Falle aber unter dem gleichzeitigen Einfluß der für die Hydrierung notwendigen Bedingungen stattfinden müssen, weshalb die Möglichkeit gegeben ist, daß solche etwa gebildeten Produkte durch Wasserstoff-Aufnahme eine entsprechende Umwandlung erfahren. Hierbei konnten einerseits die ungesättigten Kohlenstoffbindungen durch Anlage-

¹⁾ Sabatier und Senderens, C. r. 137, 1025 [1903]; C. 1904, I 279.

²⁾ Wallach, B. 29, 2965 [1896]; Mannich, B. 40, 157 [1907]; Guerbet, C. r. 155, 1156 [1912] u. a. m.

rung von Wasserstoff in gesättigte übergegangen, andererseits die Ketongruppen in Hydroxylgruppen übergeführt sein. Auch das von Mannich¹⁾ beschriebene Dodekahydro-triphenylen konnte sich durch Selbstkondensation des Cyclohexanons gebildet und durch Hydrierung in den entsprechenden perhydrierten Kohlenwasserstoff verwandelt haben, so daß, da eine quantitative Hydrierung mit Rücksicht auf die verschiedenartigen, nebeneinander verlaufenden Arbeitsprozesse nicht ohne weiteres zu erwarten war, in dem fraglichen Rückstand ein Gemisch zahlreicher polycyclischer Verbindungen erwartet werden durfte.

Eine genauere Untersuchung war jedoch nur an Hand ausreichender Materialmengen möglich, die ihrerseits wieder nur beim Arbeiten in technischem Maßstabe gewonnen werden konnten. Infolgedessen wurde auf Veranlassung des einen von uns eine Hydrierung von 1000 kg Phenol in einer unseren Versuchen analogen Weise durch das Tetralinwerk der J. D. Riedel Aktiengesellschaft durchgeführt und der hierbei entfallende Rückstand (63 kg) den weiteren Untersuchungen zugrunde gelegt. Derselbe war von gelbgrüner Farbe und besaß eine Viscosität von 3.5 Engler-Graden bei 50°. Bei der Engler-Destillation gingen je 10 Vol.-Proz. über zwischen 230—260, 270, 273, 274, 276, 278, 280, 292 und 300°. Die Fraktionen waren dickflüssig, anfangs farblos, verfärbten sich aber allmählich. Alle waren gegen Permanganat unbeständig. Der über 300° siedende Rückstand war ebenfalls dickflüssig, nach längerem Stehen aber von zahlreichen Krystallen durchsetzt.

Nunmehr wurden die von 270—280° siedenden Fraktionen (ca. 50 Vol.-Proz. der Gesamtmenge), deren Acetylzahl auf einen Gehalt von 75—80% eines bicyclischen Alkohols schließen ließ, wieder vereinigt und einer weiteren Untersuchung zugänglich gemacht. Ihr spez. Gew. betrug bei 18.5° 0.9936; als Jodzahl wurde 40 ermittelt. Bei längerem Stehen in der Kälte schieden sich aus dem anfangs flüssigen Produkt geringe Menge von Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzin durch Schmp. (34—35°) und Eigenschaften als das von Wallach²⁾ beschriebene Cyclohexenyl-cyclohexanol, $C_{12}H_{19}.OH$, erkannt wurden. Auch ein Semicarbazon konnte aus den genannten Fraktionen gewonnen werden, das ebenfalls Permanganat entfärbte, aber keinen scharfen Schmelzpunkt besaß und wahrscheinlich aus

¹⁾ B. 40, 157 [1907].

²⁾ A. 381, 97 [1911].

einem Gemisch von *o*-Cyclohexenyl-cyclohexanon und *o*-Cyclohexyl-cyclohexanon entstanden war.

Um nun zu einem einheitlichen Endprodukt zu gelangen, wurde das gesamte, von 270—280° siedende Destillat mit gleichen Teilen Hexahydro-toluol verdünnt, einer Nachhydrierung unterzogen, die nunmehr das bereits mehrfach beschriebene reine *o*-Cyclohexyl-cyclohexanol entstehen ließ¹⁾. Das letztere konnte in bekannter Weise in das ebenfalls schon bekannte Cyclohexyl-cyclohexen²⁾ und dieses wieder durch Hydrierung in das von Kursanoff³⁾ bzw. Borsche und Lange⁴⁾ dargestellte Cyclohexyl-cyclohexan vom Sdp. 234—236° überführt werden.

Aus den oberhalb 280° siedenden Rückstands-Fractionen, die, wie schon oben erwähnt, bei längerem Stehen zu einem Kristallbrei erstarrten, ließen sich zunächst die kristallinen Anteile namentlich beim Verdünnen mit Methyl- oder Äthylalkohol in reichlicher Menge (2% des Gesamtückstandes, ca. 1.25 kg) gewinnen. Das so erhaltene Produkt besaß nach dem Umkristallisieren aus Hexahydro-toluol den Schmp. 131—132° und ließ seiner Zusammensetzung nach das Vorhandensein einer tricyclischen Verbindung vermuten, deren Eigenschaften trotz des Fehlens jeder spezifischen Reaktion auf den Charakter eines Ketons hindeuteten, das seinerseits bei energischer Reduktion in einen entsprechenden Alkohol überführbar sein mußte. In der Tat zeigte es sich, daß das fragliche Produkt bei einer nochmaligen Hydrierung 2 Atome Wasserstoff aufzunehmen vermochte und zwei isomere Produkte entstehen ließ, die durch Abspaltung von Wasser einen ungesättigten Kohlenwasserstoff ergaben. Der letztere konnte sodann durch abermalige Hydrierung in einen gesättigten Kohlenwasserstoff überführt werden, der wieder in zwei isomeren Formen auftrat. Die Konstitution des aus den Rückständen isolierten Ketons wurde als die eines 1.3-Di-cyclohexyl-2-cyclohexanons erkannt, da auch das von Mannich (l. c.) bereits dargestellte Di-cyclohexenyl-cyclohexanon in Gegenwart eines Nickel-Katalysators durch Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff in das gleiche gesättigte Keton überführt werden konnte.

Damit aber war es nun wahrscheinlich, daß auch die öligen Anteile der hochsiedenden Rückstands-Fractionen zu diesem Keton

1) Wallach, A. 381, 104 [1911]; Guerbet, C. r. 155, 1156 [1912].

2) Wallach, A. 381, 95 ff. [1911].

3) Kursanoff, ж. 31, 221; C. 1902, I 1278.

4) Borsche und Lange, B. 38, 2769 [1905].

in naher struktureller Beziehung standen und vornehmlich aus dem oben erwähnten ungesättigten Keton und den entsprechenden gesättigten und ungesättigten Alkoholen bestehen würden. In der Tat entfärbte das Öl noch Permanganat und wurde deshalb wie die Vorfraktion, in Hexahydro-toluol gelöst, ebenfalls einer Nachhydrierung unterworfen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich alsdann aus dem Hydrierungsprodukt nochmals reichliche Mengen des krystallinischen Ketons ab, nach deren Entfernung das nunmehr hinterbleibende Öl im Vakuum destilliert wurde. Nach Abtrennung eines aus dem oben erwähnten Cyclohexyl-cyclohexanol bestehenden Vorlaufes zeigte dasselbe einen Sdp. von 211—215° (11 mm), der mit dem des 1.3-Di-cyclohexyl-2-cyclohexanols übereinstimmte.

Die bei der Druck-Hydrierung des Phenols erhaltenen hochsiedenden Öle wurden demnach als di- und tricyclische Kondensationsprodukte erkannt, die teils aus gesättigten und teils aus ungesättigten Ketonen und Alkoholen bestehen, und die durch Hydrierung leicht in einheitliche gesättigte Verbindungen alkoholischen Charakters überführt werden können. Der chemischen Synthese sind damit Stoffe in die Hand gegeben, die aller Voraussicht nach für den weiteren Aufbau hydrierter polycyclischer Ringssysteme nicht ohne Bedeutung sein werden.

Beschreibung der Versuche.

1.3-Di-cyclohexyl-2-cyclohexanon, $C_6H_{11} \cdot C_6H_8O \cdot C_6H_{11}$.

Die Krystallmasse, welche sich durch Zugabe von Alkohol aus den höchstsiedenden Fraktionen der bei der Druck-Hydrierung des Phenols erhaltenen Kondensationsprodukte leicht abscheiden ließ, wurde zur Entfernung der ihr anhaftenden öligen Anteile scharf abgesaugt und unter Anwendung von Tierkohle aus Hexahydro-toluol umkrystallisiert. Das Produkt, dessen Schmp. bei 131—132° gefunden wurde, konnte so in Form von zentimeterlangen, farb- und geruchlosen Prismen erhalten werden, die gegen Permanganat beständig, in Wasser unlöslich, in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff ziemlich leicht, in Essigäther, Tetralin, Dekalin, Alkohol und Äther kalt schwer, in der Wärme aber ebenfalls leicht löslich waren. Die Ketongruppe konnte allerdings nicht nachgewiesen werden, da sich, wie in ähnlichen Fällen¹⁾, weder eine Reaktion mit Semicarbazid-Chlorhydrat noch mit Amino-guanidin-

¹⁾ vergl. Mannich, B. 40, 158 [1907].

Chlorhydrat ermöglichen ließ. Trotzdem ist die Konstitution der Verbindung nicht zweifelhaft, da das gleiche Produkt auch aus dem von Mannich (l. c.) beschriebenen 1,3-Di-cyclohexenyl-2-cyclohexanon durch katalytische Anlagerung von 2 Mol. Wasserstoff erhalten werden konnte.

0.1114 g Sbst.: 0.4270 g CO₂, 0.1485 g H₂O.
 C₁₈H₃₀O (262.24). Ber. C 82.37, H 11.53.
 Gef. » 82.11, » 11.75.

1,3-Di-cyclohexyl-2-cyclohexanol, C₆H₁₁·C₆H₉(OH)·C₆H₁₁.

500 g 1,3-Di-cyclohexyl-2-cyclohexanon wurden in 800 ccm Hexahydro-toluol heiß gelöst und bei Gegenwart eines Nickel-Katalysators bei 180—190° der Hydrierung unterworfen. Nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff wurde heiß filtriert und das farblose Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Beim Erkalten schieden sich aus dem öligen Reaktionsprodukt warzenförmige Kristalle aus, deren Menge nach mehrtägigem Stehen in einer Kältemischung 135 g betrug. Nach dem Umkrystallisieren aus Hexahydro-toluol wurden dieselben in Form von farb- und geruchlosen Nadeln vom Schmp. 117° erhalten, die in Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Tetralin, Benzol leicht, in Alkohol, Benzin und Hexahydro-toluol in der Kälte schwer, in der Wärme aber ebenfalls leicht löslich waren und die sich auch gegen Permanganat als beständig erwiesen.

0.1517 g Sbst.: 0.4559 g CO₂, 0.1665 g H₂O.
 C₁₈H₃₂O (264.25). Ber. C 81.74, H 12.20.
 Gef. » 81.96, » 12.20.

Die von der Krystallmasse abgetrennte Mutterlauge, deren Menge 345 g betrug, wurde im Vakuum destilliert und so als ein in der Kälte stark viscoses, farb- und geruchloses Öl erhalten, das in Äther, Alkohol, Benzol und Benzin leicht löslich und in alkoholischer Lösung gegen Permanganat ebenfalls beständig war. Das Produkt siedet bei 220—221° (17 mm) und wandelt sich nach sehr langem Stehen allmählich in das oben beschriebene krystallinische Isomere um.

0.1823 g Sbst.: 0.5441 g CO₂, 0.1980 g H₂O.
 C₁₈H₃₂O (264.25). Ber. C 81.74, H 12.20.
 Gef. » 81.40, » 12.15.

Bei Überführung der beiden Alkohole in die Acetylverbindung wurde das gleiche Endprodukt in Form von farb- und geruchlosen Nadeln erhalten, die in Äther, Benzol, Tetralin, Tetrachlorkohlenstoff und Essigäther leicht löslich waren, aber auch nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol einen einheitlichen Schmelzpunkt nicht besaßen, dem Anschein

nach also aus einem Gemisch der möglichen *cis*- und *trans*-Isomeren bestanden.

0.1425 g Sbst.: 0.4108 g CO₂, 0.1453 g H₂O.
 C₂₀H₃₄O₂ (306.27). Ber. C 78.36, H 11.19.
 Gef. » 78.62, » 11.41.

1.3-Di-cyclohexyl- Δ^1 -cyclohexen, C₆H₁₁·C₆H₈·C₆H₁₁.

200 g des oben beschriebenen öligen Alkohols wurden mit 150 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid auf 200—210° erhitzt. Nach Verlauf von 4 Stdn. war die Abspaltung von 1 Mol. Wasser beendet. Das nunmehr dünnflüssige Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen, durch Waschen mit Wasser vom Zinkchlorid befreit und nach Verdunsten des Äthers im Vakuum destilliert. Aus dem Destillat schieden sich in der Kälte geringe Mengen (etwa 3%) des oben besprochenen 1.3-Di-cyclohexyl-2-cyclohexanons aus, nach deren Abtrennung das Redestillat bei 15 mm zwischen 204—207° siedete. Die Ausbeute betrug 170 g (91% d. Th.). Der Kohlenwasserstoff stellt eine schwach ölige, farb- und geruchlose Flüssigkeit dar, deren Dichte 0.9525 beträgt. Er ist leicht löslich in Äther, Benzin und Benzol, schwer löslich dagegen in Alkohol, Kaliumpermanganat wird sofort entfärbt.

0.1450 g Sbst.: 0.4658 g CO₂, 0.1600 g H₂O.
 C₁₈H₃₀ (246.24). Ber. C 87.72, H 12.28.
 Gef. » 87.61, » 12.35.

Das gleiche Produkt wurde in analoger Weise auch aus dem festen Isomeren vom Schmp. 117° erhalten, doch ist es keinesfalls sicher, daß es vollkommen einheitlich war. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, ist es im Gegenteil wahrscheinlich, daß auch hier noch ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Formen vorlag.

1.3-Di-cyclohexyl-cyclohexan, C₆H₁₁·C₆H₁₀·C₆H₁₁.

100 g des oben beschriebenen Di-cyclohexyl-cyclohexens wurden in 100 g Hexahydro-toluol gelöst und in Gegenwart eines Nickel-Katalysators der Hydrierung unterworfen. Nach beendeter Wasserstoff-Aufnahme (1 Mol.) wurde das Reaktionsprodukt durch Filtration vom Katalysator getrennt und durch Abdestillieren des Lösungsmittels isoliert. Beim Abkühlen des so gewonnenen Öles in einer Kältemischung schieden sich aus demselben reichliche Mengen (28 g) von Krystallen ab, die durch scharfes Absaugen von dem ihnen anhaftenden Öl (65 g) befreit wurden. Durch Umkristallisation aus Alkohol wurden sie in Form von langen, farb- und geruchlosen Nadeln erhalten, deren Schmp. bei 66—67° gefunden wurde. Die Verbindung ist beständig gegen Permanganat, leicht

löslich in Äther, Benzol, Essigäther, Tetrachlorkohlenstoff, Benzin und heißem Aceton, unlöslich und auch in der Hitze nur schwer löslich aber in Alkohol.

0.1419 g Sbst.: 0.4510 g CO₂, 0.1670 g H₂O.
 C₁₈H₃₂ (248.25). Ber. C 87.00, H 13.00.
 Gef. » 86.68, » 13.17.

Auch das beim Absaugen dieser krystallinischen Verbindung erhaltene farblose ölige Filtrat (65 g) erwies sich gegen Permanganat als durchaus beständig und zeigte Lösungsmitteln gegenüber die gleichen Eigenschaften wie der isomere Krystallkörper. Bei der Destillation im Vakuum siedete die Flüssigkeit bei 12 mm zwischen 192—196°. Die Dichte wurde zu 0.9335 ermittelt.

0.1424 g Sbst.: 0.4557 g CO₂, 0.1651 g H₂O.
 C₁₈H₃₂ (248.25). Ber. C 87.00, H 13.00.
 Gef. » 87.28, » 12.97.

**37. Wilhelm Traube: Bemerkungen zu der Arbeit
 »Zur Kenntnis der Cellulose-Kupfer-Verbindungen«
 von Kurt Heß und Ernst Meßmer.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. November 1922)

Die im Ferienheft¹⁾ des laufenden Jahrganges (1922) der »Berichte« veröffentlichte Arbeit von Heß und Meßmer: »Zur Kenntnis der Cellulose-Kupfer-Verbindungen« nötigt mich, da die Verfasser in derselben meine das gleiche Thema behandelnden Arbeiten in irreführender Weise zitieren, zu den folgenden Feststellungen:

In dem im Dezember des Jahrgangs 1921 ausgegebenen Hefte der »Berichte«²⁾ hatte ich unter dem Titel »Zur Kenntnis der alkalischen Kupferoxyd-Lösungen und der Kupferoxyd-Ammin-Cellulose-Lösungen« eine Arbeit veröffentlicht, in der festgestellt wurde, daß komplexe Basen vom Typus des Cupri-tetrammin- und des Cupri-äthylendiamin-hydroxyds, ähnlich wie die Alkalien, in wäßriger Lösung mit Polyhydroxylverbindungen unter Bildung alkoholartiger Körper zu reagieren vermögen. Dieses Resultat ergab sich aus dem Vergleich des Verhaltens der z. B. Kaliumhydroxyd enthaltenden Lösungen von Polyhydroxylverbindungen — in denen schon immer Alkoholatbildung angenommen wurde — mit demjenigen von Lösungen der gleichen Polyhydroxylverbindungen, wenn sie mit den oben erwähnten komplexen Kupferbasen, insbesondere dem Cupri-äthylendiamin-hydroxyd, versetzt

1) B. 55, 2432 [1922]. 2) B. 54, 3220 [1921].