

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)

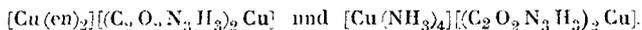
Die im Ferienheft¹⁾ des laufenden Jahrganges (1922) der »Berichte« veröffentlichte Arbeit von Heß und Meßmer: »Zur Kenntnis der Cellulose-Kupfer-Verbindungen« nötigt mich, da die Verfasser in derselben meine das gleiche Thema behandelnden Arbeiten in irreführender Weise zitieren, zu den folgenden Feststellungen:

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].

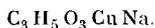
worden waren¹⁾. In der Arbeit wurde ferner festgestellt, daß die Lösungen derartiger Cupri-äthylendiamin-Alkoholate weiteres Kupferhydroxyd zu lösen vermögen, das nunmehr anders als das schon im Molekül — im stickstoff-haltigen Kation — befindliche Kupfer gebunden wird; dieses sekundär aufgenommene Kupfer ersetzt direkt Wasserstoffatome in den noch freien Hydroxylgruppen der Polyhydroxylverbindungen²⁾. Der sich aus Glycerin, Cupri-äthylendiamin-hydroxyd und überschüssigem Kupferhydroxyd bildenden Verbindung wurde die Formel $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O})_2 \text{Cu}$ zuerteilt³⁾. Dem im stickstoff-haltigen Kation komplex gebundenen Kupfer steht das im anderen — anionischen — Teil des Moleküls unmittelbar mit dem Molekül der Polyhydroxylverbindung verbundene Kupfer gegenüber. Die Ergebnisse, die sich bei der Untersuchung einfacher Polyhydroxylverbindungen ergaben, wurden dann auf den Chemismus der Auflösung der Cellulose, als ebenfalls einer Polyhydroxylverbindung, in Cupri-äthylendiamin-hydroxyd übertragen⁴⁾. Auch hier wurde in den mit Kupfer gesättigten Lösungen die Entstehung von Cellulose-Verbindungen angenommen, die 2 Atome Kupfer in verschiedener Bindung enthalten.

In einer zweiten, sechs Monate später, im Juni-Heft des Jahrgangs 1922 der »Berichte«⁵⁾, unter dem gleichen Titel publizierten Arbeit wurde dann der Beweis erbracht, daß beim Zusammentreffen von Polyhydroxylverbindungen mit Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd nicht nur, wie zuerst angenommen worden war, eine Alkoholat-Bildung erfolgt, sondern daß mindestens zu einem gewissen Betrage — auf Kosten des Kupfers eines Teils der Kupferbase — zugleich auch die oben erwähnten kupferreicheren Verbindungen mit verschiedenartig gebundenem Kupfer entstehen. In der Arbeit wurde dann noch die Isolierung des oben erwähnten Cupri-äthylendiamin-cupri-glycerates beschrieben, sowie die Darstellung zweier sehr charakteristischer, schön krystallisierender, neuer Derivats des Biurets, die gleichfalls neben anionisch gebundenem Kupfer ein Cupri-äthylendiamin- bzw. -tetrammin-Kation enthalten:



¹⁾ Die quantitativen Versuche wurden zunächst immer mit dem in Lösung rein darstellbaren Cupri-äthylendiamin-hydroxyd durchgeführt. Die Übertragung der Resultate auf die Schweizersche Lösung ergab sich dann von selbst: denn diese enthält als wirksamen Bestandteil das Cupri-tetrammin-hydroxyd, das für sich, auch in Lösung, nicht rein darstellbare Analogon der ersteren Base.

²⁾ Die Reaktion entsprach der allbekannten Löslichkeit von Kupferhydroxyd z. B. in einer wäßrigen Natriumhydroxyd enthaltenen Glycerin-Lösung, aus welcher Lösung von Bullheimer das Natrium-kupfer-glycerat mit komplex im Anion gebundenem Kupfer isoliert wurde:



³⁾ In der gleich zu erwähnenden zweiten Arbeit wurde neben dieser Formel auch die Formulierung $[\text{Cu}(\text{en})_2][(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O})_2\text{Cu}]$ gebraucht, um die gewonnene Auffassung noch schärfer hervorzuheben.

⁴⁾ Natürlich wurde auch die Auflösung der Cellulose in Schweizer-schem Reagens von demselben Gesichtspunkte aus betrachtet

⁵⁾ B. 55, 1899 [1922].

In ihrer oben erwähnten Arbeit schließen sich die HHrn. Heß und Meßmer meiner vorstehend nochmals skizzierten Auffassung der Reaktion zwischen Polyhydroxyverbindungen, Kupferhydroxyd und Ammoniak bzw. Äthylendiamin insofern an, als sie die bei dieser Reaktion entstehenden Verbindungen genau so formulieren wie ich bereits vorher: nämlich mit zwei im Molekül auf verschiedene Art komplex gebundenen Kupferatomen. Als Beispiel führe ich aus der Arbeit jener Autoren die folgende Formel an, die sich auf die Auflösung eines von Heß dargestellten Biose-anhydrids in Schweizerischem Reagens bezieht: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] [\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{Cu}]$. In dem, was zum Ausdruck gebracht werden soll, ist diese Formulierung identisch mit der obigen, die ich in meiner ersten Arbeit für das Cupri-äthylendiamin-cupri-glycerat abgeleitet hatte.

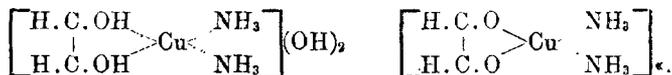
Statt nun auf diese Tatsache an der betreffenden Stelle ihrer Publikation hinzuweisen, übergehen die HHrn. Heß und Meßmer meine erste Arbeit im Gegenteil mit Stillschweigen, erwähnen am Schluß ihrer Abhandlung aber kurz meine zweite, sechs Monate jüngere Arbeit, um in Hinblick auf diese schließlich zu sagen:

»Die Ergebnisse Traubes zwingen uns leider, unsere Versuchsergebnisse noch vor dem endgültigen Abschluß vorstehend jetzt schon bekannt zu geben, da sie uns unabhängig und auf einem ganz anderem Wege zu einem ähnlichen Ergebnis über die Konstitution der Cellulose-Kupfer-Verbindungen geführt haben.«

Diese Darstellungsweise ist irreführend; die eben zitierten Sätze hätten nur dann Berechtigung, wenn den HHrn. Heß und Meßmer aus irgend einem Grunde meine erste Arbeit, deren Ergebnissen meine zweite ja nichts prinzipiell Neues hinzufügte, ein halbes Jahr lang hätte unbekannt bleiben können; Dies ist aber nicht wohl möglich, da auch meine erste Arbeit in den »Berichten« erschienen und ein Sonderabdruck Hrn. Heß übersandt worden ist. Daß die von den HHrn. Heß und Meßmer jetzt angewendete Formulierung der zur Diskussion stehenden Reaktion aus den von ihnen mitgeteilten Versuchen nicht abzuleiten ist, glaube ich im Folgenden zeigen zu können.

Die hier erwähnte Arbeit ist die Fortsetzung einer älteren von Heß und Meßmer über das gleiche Thema und man kann fragen, ob in dieser älteren Arbeit etwa bereits die Resultate der jüngeren vorbereitet gewesen seien. In der im Mai 1921 publizierten älteren Arbeit bedienten sich die Autoren derselben polarimetrischen Methode, die sie neben anderen in der jüngeren auch wieder anwenden. Aus diesen Versuchen ergab sich nun

wohl, was auch vorher kaum zweifelhaft war, daß z. B. Cellulose mit der im Schweizerschen Reagens enthaltenen Kupferbase in irgend einer Weise reagiert, auf die Art der Reaktion ließ sich aber kein Schluß ziehen. Die Autoren sagen denn auch¹⁾: »Welcher Art diese Verbindungen sind, läßt sich noch nicht genau übersehen«, und etwas weiter: »Wir glauben wohl, daß der Kohlehydratrest in den Kupferverbindungen ringförmig eintritt und je nach der stereochemischen Voraussetzung Systeme folgender Art bildet:



Diese Formeln sind, wie aus den zitierten Äußerungen hervorgeht, hypothetisch, d. h. durch keine experimentelle Prüfung gestützt. In der ersten Formel ist die Verbindung als Einlagerungsverbindung aufgefaßt, nach der zweiten könnte sie als Alkoholat aus Kupferbase und Polyhydroxylverbindung erscheinen, wenn sie nicht — was auch andere Deutungen nicht ausschließt — als Ganzes in eckige Klammern gesetzt wäre. Die Formulierung hat jedenfalls, wie der Vergleich lehrt, wenig Ähnlichkeit mit den jetzt von Heß und Meßmer gebrauchten Formeln. In diesen letzteren wird die Absicht, die Verbindungen als Alkoholate (Salze) mit einem Kupfer-ammin-Kation erscheinen zu lassen, ganz anders zum Ausdruck gebracht als hier, ganz abgesehen davon, daß in der älteren Formel von dem kupferhaltigen Anion noch nicht die Rede ist.

Wie verhält es sich nun mit den von Heß und Meßmer in ihrer letzten Arbeit mitgeteilten Versuchen? Können aus diesen wirklich die Formulierungen abgeleitet werden, die als Ergebnisse eben dieser Versuche proklamiert werden?

Nachdem die Autoren neue polarimetrische Messungen beschrieben haben, sagen sie²⁾:

»Für die Frage nach dem Charakter des Kupferkomplexes kamen zwei Möglichkeiten in Betracht: Es konnte sich um eine Base handeln, es konnte indessen auch ein Salz vorliegen. Die Entscheidung wurde durch das Verhalten der Biöse-anhydrid-Verbindung im elektrischen Strom möglich.«

Die Autoren überschichten nun die blaue Lösung des oben erwähnten Biöse-anhydrids oder auch anderer Polyhydroxylverbindungen in Schweizerschem Reagens mit einer farblosen leitenden Flüssigkeitsschicht und senden einen Strom durch die

¹⁾ B. 54, 839 [1921].

²⁾ B. 55, 2137 [1922].

Lösung, wobei sie das Wandern der blauen Zone zur Kathode beobachten. Dieser Versuch ist nun aber für das, was bewiesen werden soll, keineswegs beweisend. Denn gleichgültig, ob das Cupri-tetrammin-hydroxyd mit der Polyhydroxyilverbindung unter Alkoholat (Salz)-Bildung reagiert oder nicht, als Kationen sind in der Lösung im wesentlichen immer die $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ -Ionen vorhanden, die in beiden Fällen beim Stromdurchgang Wanderung der blauen Zone zur Kathode bedingen¹⁾. Für die Entstehung eines Alkoholats mit dem $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ -Kation ist aus dem Versuch nichts zu schließen. In Fortführung ihres obigen Versuches beobachteten die HHrn. Heß und Meßmer dann, daß bei demselben die blaue Schicht zur Anode wanderte, wenn sie dem die Polyhydroxyilverbindung gelöst enthaltenden Schweizerschen Reagens noch Natronlauge zusetzten. Sie sagen in bezug hierauf:

»Diese Erscheinung (Wandern der blauen Zone zur Anode nach Zusatz von Natronlauge) läßt sich kaum anders deuten, als daß durch die Natronlauge kathodisches Kupfer in das Anion verdrängt wird. Wenngleich bei Abwesenheit von Natronlauge eine Wanderung der blauen Schicht zur Anode nicht sichtbar wird, so ist doch bestimmt Kupfer schon in der natron-freien Lösung als Anionen-Bestandteil anzunehmen. Nur so ist zu verstehen, wenn auf Zusatz von Alkali der Drehwert zunimmt. Bei Abwesenheit von Natronlauge wird die Wanderung des infolge seiner Größe langsam wandernden Kupferkomplex-Anions überlagert von der Wanderung des leichter beweglichen Kupfer-ammin-Kations.«

Hierzu würde sich sofort die Frage erheben: Wenn die Wanderung des Kupferkomplex-Anions durch diejenige des leichter beweglichen Kupfer-ammin-Kations überlagert wird, warum nicht auch durch diejenige des noch beweglicheren Natrium-Ions? Aber ganz abgesehen hiervon ist der Deutungsversuch aus allgemein theoretischen Gründen zurückzuweisen: Es ist nach unseren Vorstellungen nicht wohl denkbar, daß die Wanderung eines in seinen Bewegungen von den Kationen völlig unabhängigen Anions überlagert werden könnte durch diejenige eines noch so beweglichen, entgegengesetzt wandernden Kations. Auf keinen Fall darf aber aus der Tatsache, daß bei der obigen Elektrolyse der das Biose-anhydrid gelöst enthaltenden Schweizerschen Lösung vor Zusatz der Natronlauge kein Kupfer zur Anode wandert, sondern erst nach diesem Zusatz, der Schluß gezogen werden, daß bereits vor Zusatz des Alkalis Kupfer im Anion sich befindet. Wenn die HHrn. Heß und Meßmer trotz des negativen Ergebnisses

¹⁾ Natürlich würde beim Stromdurchgang auch dann die blaue Zone zur Kathode wandern, wenn dem Schweizerschen Reagens gar keine Polyhydroxyilverbindung zugefügt würde

des betreffenden Versuchs sagen: »So ist doch bestimmt Kupfer schon in der natronfreien Lösung als Anionenbestandteil anzunehmen«¹⁾, so machen sie das, was erst bewiesen werden soll, zur Voraussetzung. Auf Zusatz von Natronlauge entsteht aber beim obigen Versuch zweifellos eine Verbindung vom Typus des Bullnheimerschen Kupfer-natrium-glycerates oder der Kupfer-alkali-cellulosen Normanns, und daß in diesen Verbindungen Kupfer als Anionenbestandteil anzunehmen ist, bedarf keines besonderen Beweises.

Worauf es allein ankam, war, ob sich durch die von Heß und Meßmer angewandte elektrolytische Methode in der ursprünglichen, d. h. natronfreien Lösung anionisch gebundenes Kupfer nachweisen läßt. Diesen Beweis sind die HHrn. Heß und Meßmer bei ihren Versuchen ebenso schuldig geblieben wie, worauf oben hingewiesen wurde, die Entscheidung der Frage, ob sich aus Polyhydroxylverbindungen und der Kupferbase Alkoholate mit einem Kupfer-ammin-Kation bilden. Für beide Fälle läßt sich aus den als »entscheidend« bezeichneten elektrolytischen Versuchen bei kritischer Betrachtung nicht das ableiten, was die HHrn. Heß und Meßmer als Ergebnis derselben hinstellen zu können glaubten.

Akzeptiert man einmal meine auf anderem Wege gewonnenen Anschauungen über die Reaktion zwischen komplexen Kupferbasen und Polyhydroxylverbindungen, so gelangt man etwa zu folgender Auffassung der obigen elektrolytischen Versuche: Die Bildung eines löslichen Alkoholates in wäßriger Lösung beim Zusammentreffen der Kupferbase mit der Hydroxylverbindung (d. h. einer schwachen Säure) ist, wie alle ähnlichen Reaktionen, ein umkehrbarer Vorgang. Es verschwinden darum nicht alle OH-Ionen aus der Lösung, und die darin verbleibenden werden an der Stromleitung als Anionen vorzugsweise beteiligt sein. Wird nun Natronlauge, also eine sehr starke Base, zugefügt, so besteht deren Wirkung einerseits in der Zurückdrängung der Ionisation der Kupferbase, andererseits wird durch die Anreicherung der Lösung an einer

1) Wenn die Autoren an diese Worte noch den Satz anfügen: »Nur so ist zu verstehen, wenn auf Zusatz von Alkali der Drehwert steigt«, so setzen sie sich damit in Widerspruch mit dem, was sie kurz vorher gesagt haben, und was hier oben ebenfalls schon zitiert wurde: daß nämlich gerade die polarimetrischen Versuche noch keine Entscheidung gebracht hatten, und daß erst die elektrolytischen Versuche entscheidend sein sollten.

starken Base verstärkte Alkoholat-Bildung eintreten, d. h. es werden sich mehr kupferhaltige Anionen¹⁾ bilden, und der Erfolg wird der beobachtete sein: als Kationen werden die Natrium-Ionen an Stelle der Cupri-ammin-Ionen die Stromleitung übernehmen und die an Zahl vermehrten kupferhaltigen Anionen werden sich neben den OH-Ionen an der Stromleitung beteiligen. Dies dürfte die nächstliegende Deutung sein für die von Heß und Meßmer gemachte Beobachtung, daß beim obigen Versuch durch Natronlauge »kathodisches Kupfer in das Anion verdrängt wird«. Die Interpretation kann indessen keinen Anspruch darauf machen, erschöpfend zu sein; denn in den betreffenden Lösungen spielen mehrere nicht genügend erforschte Gleichgewichte eine Rolle. Zur restlosen Aufklärung aller in den Lösungen sich abspielenden Vorgänge bilden die obigen nur qualitativ durchgeführten elektrolytischen Versuche keine genügende Grundlage.

Ich nehme Gelegenheit, ein unbeabsichtigtes Übersehen in meiner letzten Arbeit zu berichtigen: Auf Grund der Auffassung, daß in der Lösung der Cellulose in Kupfer-äthylendiamin gewissermaßen ein Cupri-äthylendiamin-cupri-cellulosat entsteht, hatte ich die Existenz auch einer Natron-kupfer-cellulose für möglich gehalten und eine solche Verbindung dann auch darstellen können. Hierbei hatte ich übersehen, daß Kupfer-alkali-cellulosen bereits 1906 von W. Normann beschrieben wurden. Ich hatte damals mit meinem Assistenten Hrn. Dr. P. Baumgarten auch schon, was aber nicht veröffentlicht wurde, das Verhalten von Cellulose zu Kupferhydroxyd bei Gegenwart von Tetraäthylammoniumhydroxyd und Guanidoniumhydroxyd²⁾ untersucht. In beiden Fällen bilden sich stickstoff- und kupferhaltige Cellulose-Derivate. Das Verhältnis Cu:N:C in der mit Hilfe von Guanidin hergestellten Verbindung war sehr angenähert wie 1:6:14

1) Durch einen Überschuß von Alkali wird, wie B. 54, 3221 [1921] gezeigt wurde, die Menge des von den Hydroxylen der Polyhydroxy Verbindung direkt fixierten Kupfers gesteigert, so daß auch von dieser Seite her Vermehrung der kupferhaltigen Anionen eintreten muß.

2) W. Marckwald und Struwe, B. 55, 457 [1922].
