

319. Wilhelm Traube und Gerda Glaubitt: Zur Theorie der alkalischen Kupfer-Lösungen und der Biuret-Reaktion.

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Juli 1930 von Hrn. W. Traube; eingegangen am 29. Juli 1930.)

Die Tatsache, daß Kupferhydroxyd von Alkalien in Gegenwart entweder einer Polyoxy-Verbindung oder eines Körpers vom Biuret-Typus aufgelöst wird, während es weder von verd. Alkalien allein noch von einer Polyoxy- bzw. biuret-artigen Verbindung allein in Lösung gebracht werden kann, hat unseres Wissens bisher noch keine theoretische Deutung gefunden. Die folgenden Versuche, die zum Teil bereits in der voranstehenden Arbeit von W. Traube, G. Glaubitt und V. Schenck Erwähnung gefunden haben, bieten, wie uns scheint, einen neuen Gesichtspunkt zur Erkenntnis der in wäßrigen Lösungen zwischen Kupferhydroxyd, Alkalien und Polyoxy- bzw. biuret-artigen Verbindungen sich abspielenden Umsetzungen. Folgende Tatsachen wurden festgestellt.

Das aus alkohol. Lösungen darstellbare Natriumsalz des Biurets wird von Wasser zum großen Teil hydrolytisch gespalten, und dementsprechend kristallisiert das in 60 Teilen kalten Wassers lösliche Biuret größtenteils unverändert wieder aus, wenn man es in einer zu seiner Lösung in der Kälte nicht ausreichenden Menge heißen, 1 Mol Natriumhydroxyd enthaltenden Wassers löst und die Lösung dann auf 0° abkühlt. Setzt man jetzt der alkalischen, das Biuret suspendiert enthaltenden Flüssigkeit aber ein Äquivalent Kupferhydroxyd zu, so löst sich nunmehr das Biuret in der Kälte spontan auf, und dieser Vorgang ist begleitet von einer gleichzeitigen Lösung auch des Metallhydroxyds. Es entsteht die bekannte zwiebelrote Lösung, die beim Eindunsten das Schiffsche Kalium-cupri-biuret ergibt. Dieser Versuch zeigt, daß das Natriumsalz des Cupri-biurets nicht in dem gleichen Maße hydrolysiert wird wie das Natriumsalz des Biurets selbst.

Der in 46 Tln. Wasser von 0° lösliche Dulcitol wird von einer zu seiner Lösung bei dieser Temperatur nicht hinreichenden Wassermenge, die 1 Mol Natriumhydroxyd enthält, nur z. Tl. in Lösung übergeführt, und erst in Gegenwart von 2 Molen Alkali erfolgt vollständige Auflösung. Ist diese letztere Lösung genügend konzentriert, so kristallisiert aus ihr das Mononatriumsalz des Dulcitals aus. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupferhydroxyd wird dagegen der Dulcitol unter sonst gleichen Versuchsbedingungen bereits von einem Mol Natriumhydroxyd restlos aufgelöst, und zwar wiederum gleichzeitig mit dem Metallhydroxyd. Während der Dulcitol für sich also erst bei Anwesenheit von überschüssigem Alkali als einwertiges Anion in Lösung geht und demgemäß der Mononatriumdulcitol durch Wasser zum erheblichen Teil hydrolytisch gespalten wird, wird der Dulcitol in Gegenwart von Kupferhydroxyd bereits durch ein Mol Natriumhydroxyd in Gestalt eines kupfer-haltigen Anions quantitativ in Lösung gebracht. Andererseits folgt aus der Existenz des in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Cupri-en-cupri-dulcitals¹⁾, daß der Dulcitol, wenn er ein Atom Kupfer in sein Anion aufgenommen hat, sogar ein zweiwertiges

¹⁾ en = Äthylendiamin.

Anion zu bilden vermag. Der dieses zweiwertige Anion enthaltende, schön krystallisierende Cupri-en-cupri-dulcit ist der Hydrolyse so wenig ausgesetzt, daß er aus heißem Wasser sogar umkrystallisiert werden kann.

Alle diese Tatsachen machen, wie uns scheint, die Schlußfolgerung unabweisbar, daß durch den Eintritt des komplex im Anion gebundenen Kupfers die sauren Eigenschaften des Biurets sowohl wie des Dulcits eine Steigerung erfahren.

Die Verstärkung des Säurecharakters einer Verbindung durch Komplexbildung im Anion ist schon öfters festgestellt und in letzter Zeit besonders von Meerwein studiert worden. Im vorliegenden Falle ist es allerdings bemerkenswert, daß diese Verstärkung durch ein basisches Metallhydroxyd wie Kupferhydroxyd bewirkt wird. Die obige Annahme, die auf alle Fälle alkalischer Kupferlösungen also auch auf die Lösungen der Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak und Kupferoxyd-Äthylendiamin ausgedehnt werden muß, führt zu der folgenden, der Gesamtheit der beobachteten Tatsachen Rechnung tragenden Vorstellung vom Zustandekommen derartiger Lösungen.

Die an der Entstehung der alkalischen Kupferlösungen sich beteiligenden Kohlenstoffverbindungen zeigen alle den Charakter sehr schwacher Säuren und enthalten mindestens ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom. In einer viel Hydroxyl-Ionen enthaltenden Lösung werden sie demgemäß — und das ist der primäre Vorgang — in gewissem Betrage als Anionen in Lösung gehen. Erst diese Anionen besitzen nun im Gegensatz zu den freien, undissoziierten Verbindungen die Fähigkeit, das Kupferhydroxyd komplex zu binden. Auf dem Wege über die kupfer-freien Ionen wird dann, entsprechend dem Massenwirkungsgesetz, die ganze Menge der hier in Betracht kommenden Verbindungen in die kupfer-haltigen Anionen übergehen. Dieser Eintritt des Kupfers ist, wie in der voranstehenden Mitteilung erwähnt wurde, ein von Wärme-Entwicklung begleiteter Vorgang.

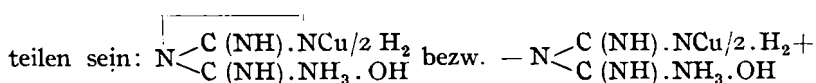
In ähnlicher Weise wie Biuret vermögen bekanntlich noch eine Anzahl anderer amid-artiger Verbindungen bei Gegenwart von Alkalien Kupferhydroxyd mit roter Farbe zu lösen, also kupfer-haltige Anionen zu bilden. Man kennt indessen zwei dem Biuret nahe verwandte Verbindungen, den Guanyl-harnstoff und das Biguanid, die Kupferhydroxyd auch ohne Gegenwart von Alkalien mit der charakteristischen roten Farbe aufzulösen, bzw. rote Kupferverbindungen zu bilden vermögen.

Guanyl-harnstoff und Biguanid, die anstelle des einen bzw. beider Sauerstoffatome des Biurets eine bzw. zwei Imid-Gruppen enthalten, stehen andererseits dem Guanidin sehr nahe, dessen charakteristische Gruppe der Guanyl-harnstoff einmal, das Biguanid doppelt enthält. Nach den Untersuchungen von W. Marckwald und Struwe²⁾ zeigt nun das Guanidin in wäßriger Lösung nicht den Charakter eines Amids, sondern eines Ammoniumhydroxyds, und man wird hiernach annehmen dürfen, daß auch Biguanid und Guanyl-harnstoff in wäßrigen Lösungen den Charakter von Ammoniumhydroxyden besitzen, umso mehr, als auch manche anderen Eigenschaften der Verbindungen direkt dafür sprechen.

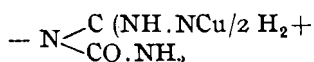
Man darf nun die weitere Annahme machen, daß das der mittelständigen Imid-Gruppe angehörende Wasserstoffatom des Biguanids und des Guanyl-harnstoffs in diesen Verbindungen wenigstens bis zu einem gewissen

²⁾ B. 55, 457 [1922].

Grade noch den sauren Charakter bewahrt haben wird, den es in dem verwandten Biuret zeigt. Infolgedessen wird eine gewisse Tendenz bestehen, zur Bildung eines sogenannten „inneren Salzes“ zwischen diesem Wasserstoffatom und einer Ammoniumhydroxyd-Gruppe; eine Tendenz, die wesentlich verstärkt werden wird durch den Eintritt des Kupfers in das Molekül und die damit, wie oben gezeigt wurde, verbundene Steigerung der Säure-Eigenschaften des fraglichen Wasserstoffatoms. Wie das Biuret durch die Bindung des Kupfers die Fähigkeit gewinnt, beständige Alkalisalze zu bilden, so wird der Eintritt des Kupfers in die Moleküle des Biguanids und Guanyl-harnstoffs diese beiden Verbindungen befähigen zur Ausbildung beständiger innerer Salze vom Typus des Betains. Da man nach Pfeiffer derartige Verbindungen auch als sogenannte Zwitterionen formulieren kann, so wird eine der folgenden Formeln dem Biguanid-kupfer³⁾ zuzuteilen sein:



Für die Kupferverbindung des Guanyl-harnstoffs käme die Formulierung



in Betracht. Diese Formelbilder bringen die für die Chemie der beiden Verbindungen sehr charakteristische Tatsache zum Ausdruck, daß Biguanid, das eine zweiwertige Base ist, sich durch den Eintritt des Kupfers höchst auffallenderweise in eine nur einwertige Base verwandelt, und daß der als einwertige Base fungierende Guanyl-harnstoff durch den Eintritt des Kupfers seinen Basencharakter völlig einbüßt⁴⁾. Nach dem Übergange in die kupfer-haltigen Zwitterionen zeigt sich der Guanyl-harnstoff elektrisch neutral, während das Biguanid auch als Zwitterion noch eine basische, zur Bindung eines Äquivalentes Säure befähigte Guanyl- bzw. Guanidonium-Gruppe enthält.

Wir führen, wie eben auseinandergesetzt, die Tatsache, daß Guanyl-harnstoff und Biguanid von sich aus Kupfer komplex zu binden vermögen, während Biuret hierzu der Mitwirkung eines Alkalis bedarf, darauf zurück, daß jene beiden Verbindungen im Gegensatz zum Biuret bereits innerhalb ihres Moleküls eine stark basische, reichliche Mengen Hydroxyl-Ionen abspaltende Ammoniumhydroxyd-Gruppe enthalten. Wenn dies richtig ist, so muß aus einer Polyoxy-Verbindung, wie z. B. Glycerin, die zur Lösung des Kupferhydroxyds der Mitwirkung eines Alkalis bedarf, durch Einführung einer stark basischen Gruppe ebenfalls eine Verbindung werden, die von sich aus, d. h. ohne gleichzeitige Gegenwart eines Alkalis Kupferhydroxyd in Lösung überzuführen vermag. Eine solche Verbindung ist das Glyceryl-trimethylammoniumhydroxyd, das denn auch in der Tat imstande ist, Kupferhydroxyd ohne weiteres zu lösen. 2 Mole der Verbindung lösen in verd. wäßriger Lösung 0.8 Mol des Metallhydroxyds

³⁾ Das Biguanid-kupfer enthält, was für seine Natur als Ammoniumhydroxyd spricht, ein Molekül Wasser, das nur schwer zu entfernen ist, Rathke, B. 12, 782 [1879].

⁴⁾ Rathke, B. 12, 782 [1879].

zu einer dunkel blau-violetten Lösung auf. Die entstehende Komplex-Verbindung, deren Isolierung noch nicht gelang, ist ebenfalls als inneres Salz

bzw. Zwitterion $(\text{CH}_3)_3\text{N} \text{---} \text{O}$
 $\text{H}_2\dot{\text{C}} \cdot \text{CH} \cdot (\text{OCu}/2) \cdot \dot{\text{C}}\text{H}_2$ zu formulieren, wobei es ungewiß

ist, ob das Kupfer an die mittel- oder endständige Hydroxylgruppe gebunden ist. Wir stellten dann noch vom Mannit aus eine neue Verbindung dar, welche dem gleichen Typus angehört und entsprechend der Formel $\text{HO.N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ auf 4 Hydroxyle 2 Ammoniumhydroxyd-Gruppen enthält. Auch diese Verbindung löst Kupferhydroxyd direkt, d. h. ohne Vermittlung eines Alkalis auf.

Anhang.

Über einige neue komplexe Biuret-kupfer- und Biuret-nickel-Verbindungen.

Wie früher gezeigt wurde⁵⁾, kann das Alkali des Schiffschens Kaliumcupri-biurets sowie der entsprechenden Nickelverbindung durch den Tetraalkylammonium- oder -phosphonium- sowie auch durch den Guanidonium-Rest ersetzt werden. Wir stellten jetzt unter Verwendung einer Lösung von Diphenyljodoniumhydroxyd auch das leuchtend rote Diphenyljodoniumcupri- und das gelbe Diphenyljodoniumnickel-biuret dar. Beide Verbindungen sind durch ihre geringe Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet. Neu dargestellt haben wir ferner das Thalliumcupri- und das Thalliumnickel-biuret, die infolge ihrer Schwerlöslichkeit auch aus sehr verdünnten Lösungen ausfallen. Diese beiden letzten Verbindungen bringen den Typus der komplexen Kupfer- und Nickel-biuret-Salze insofern besonders rein zum Ausdruck, als sie im Gegensatz zu allen bisher dargestellten derartigen Verbindungen frei von Krystallwasser sind. Man darf aus der Existenz der beiden Salze, die durch ihre rote bzw. gelbe Farbe ihre Zugehörigkeit zu den bisher dargestellten Komplex-Verbindungen dieser Reihe dokumentieren, schließen, daß das Krystallwasser für das Zustandekommen bzw. für die Konstitution dieser Verbindungen keine Rolle spielt.

Was vorhin für das Cupri-biuret festgestellt wurde, daß durch den Eintritt des komplex gebundenen Metalls der Säurecharakter des Biurets verstärkt wird, dürfte auch für die Nickel-biuret-Verbindungen Geltung haben.

Beschreibung der Versuche.

Thalliumcupri-biuret.

Zu 10 ccm einer ungefähr 15-proz. Thalliumhydroxydul-Lösung wurden 3 Millimol Biuret und darauf, während die Flüssigkeit vorsichtig erhitzt wurde, eine konz. wäßrige, 1.4 Millimol enthaltende Kupferacetat-Lösung hinzugefügt. Die Lösung färbte sich zunächst tiefrotviolett und schied alsbald, während sie sich entfärbte, rote Krystalle aus, die abgesaugt, mit ganz schwach durch Essigsäure angesäuertem Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurden. Die Verbindung ist so schwer löslich, daß im

⁵⁾ B. 60, 43 [1927].

Filtrat von den roten Krystallen durch Schwefelwasserstoff kein Kupfer mehr nachweisbar ist.

0.6372 g Sbst.: 0.0745 g Cu₂S, 0.6262 g TIJ. — 0.2428 g Sbst.: 26.18 ccm N (18°, 755 mm). — 0.2612 g Sbst.: 0.0672 g CO₂, 0.0234 g H₂O.

(C₂O₂N₃H₃)₂CuTI₂. Ber. Cu 9.42, TI 60.89, N 12.47, C 7.12, H 0.90.

Gef. „ 9.34, „ 60.63, „ 12.37, „ 7.03, „ 1.00.

Ersetzt man das Kupferacetat des letzten Versuches durch Nickelacetat, so erhält man in gleicher Weise das gelbe Thallium-nickel-biuret, das der Kupferverbindung in bezug auf Schwerlöslichkeit durchaus gleicht.

0.4956 g Sbst.: 0.2062 g Nickel-dimethylglyoxim. — 0.4008 g Sbst.: 0.3908 g TIJ. — 0.3958 g Sbst.: 42.6 ccm N (18°, 754 mm). — 0.3025 g Sbst.: 0.0750 g CO₂, 0.0309 g H₂O.

(C₂O₂N₃H₃)₂NiTI₂. Ber. Ni 8.86, TI 60.56, N 12.58, C 7.14, H 0.90.

Gef. „ 8.45, „ 60.16, „ 12.61, „ 6.76, „ 1.14.

Diphenyljodonium-cupri-biuret: Zu einer konz. Diphenyljodoniumhydroxyd-Lösung fügt man vorsichtig so viel Biuret, wie sie in der Kälte aufnimmt, und dann pro Mol Biuret $\frac{1}{2}$ Mol Kupfersulfat, in möglichst wenig Wasser gelöst. Die Lösung färbt sich tiefrotviolett, und je nach der Konzentration fallen sofort oder erst nach einiger Zeit leuchtend rote Krystalle aus. Sobald die Flüssigkeit farblos geworden ist, werden die Krystalle abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet.

0.6536 g Sbst.: 0.0591 g Cu. — 0.1360 g Sbst.: 11.06 ccm N (20°, 768 mm). — 0.1044 g Sbst.: 0.1424 g CO₂, 0.0355 g H₂O.

(C₂O₂N₃H₃)₂Cu(C₆H₅)₄J₂ + 4H₂O. Ber. Cu 7.07, N 9.34, C 37.34, H 3.81.

Gef. „ 7.22, „ 9.41, „ 37.20, „ 3.80.

Das auf analoge Weise dargestellte Diphenyljodonium-nickel-biuret ist der eben beschriebenen Kupferverbindung analog zusammengesetzt und enthält wie diese 4 Mol Krystallwasser.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die uns gewährte Unterstützung unseren verbindlichsten Dank aus.

320. Ernst Späth und Franz Berger: Über eine für die Phytochemie bemerkenswerte Synthese des *d,l*-Tetrahydropapaverins.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 18. Juli 1930.)

Über die Entstehung der Alkaloide in den Pflanzen hat die Pflanzenphysiologie noch keine wesentlichen Ergebnisse erzielt. Man steht hier vielmehr erst am Anfang einer Entwicklung, die vielleicht in den nächsten Jahrzehnten, befruchtet durch die rein chemische Forschung, einen Aufschwung erleben wird. Als Vorbereitung für diese Arbeitsrichtung kann man unter anderem ansehen: Die Ermittlung der Konstitution vieler Alkaloide, das Auffinden von Synthesen dieser Stoffe und von Reaktionen zur Bestimmung der Alkaloide in den einzelnen Teilen der Pflanze, das Untersuchen von Reaktionen, die möglicherweise in der Pflanze sich abspielen, und schließlich Spekulationen über die Umwandlung anderer natürlicher Stofftypen in Verbindungen von Alkaloidcharakter.