

Caprinsäure: Die Aufarbeitung der hydrierten Lösungen erfolgte wie bei der Octatriensäure angegeben. Beim Abdampfen des Äthers hinterblieb eine feste Fettsäure, die sich beim Anwärmen mit der Hand verflüssigte. Über das Chlorid wurde ein Amid vom Schmp. 94–94.5° erhalten. Zum Vergleich stellten wir aus Caprinsäure von de Haën in gleicher Weise das Amid dar. Dieses schmolz bei 93.5–94.5° und ergab mit dem aus der Decatetraensäure gewonnenen keine Depression¹⁹⁾. Ein Gemisch mit Caprylsäureamid (Schmp. 94–96°) schmolz schon bei 86–87°.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft danken wir für die Überlassung von Apparaten.

332. C. Trogus und I. Sakurada: Über die Auflösung der Cellulose in Kupfer-äthylendiamin-Lösung.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hess.]

(Eingegangen am 9. August 1930.)

Auf Grund der chemischen Analogie zwischen Kupfer-tetrammin-hydroxyd und Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd ist zu erwarten, daß die Auflösung von Cellulose in wäßrigen Lösungen dieser Basen durch dasselbe Reaktionsschema wiedergegeben werden kann. Da nach den Untersuchungen von Hess und Mitarbeitern die Auflösung von Cellulose in Kupferammin-Lösung auf die Bildung eines anionischen Kupfer-Cellulose-Komplexes zurückzuführen ist, in dem Kupfer und Cellulose im Verhältnis 1 C₆H₁₀O₅ : 1 Cu miteinander verbunden sind, liegt es nahe, auch für die Kupfer-äthylendiamin-Base dieses Verbindungsverhältnis anzunehmen und die Reaktion von diesem Gesichtspunkt aus zu prüfen. Gelegentlich einer durch eine von H. Dohse¹⁾ veranlaßten Untersuchung der Reaktionsverhältnisse hatte sich bereits herausgestellt²⁾, daß in diesem Fall die Bildung eines Anions [Cu C₆] nicht vorbehaltlos angenommen werden kann.

Dabei wurden in gleiche Volumina von Lösungen mit steigendem Gehalt an Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd bei Gegenwart von überschüssigem Kupferhydroxyd als Bodenkörper jeweils gleiche Mengen Cellulose eingebracht. Bei ausreichend langer Reaktionsdauer wurde dann nach Lösung der Cellulose die Zunahme der Kupfer-Konzentration in den einzelnen Lösungen ermittelt. In Fig. 1 entspricht die Abzisse den Kupfer-Konzentrationen der an Kupfer gesättigten Kupfer-äthylendiamin-Lösungen (Ausgangs-Konzentration), die Ordinate der Kupfer-Aufnahme bei überschüssigem Kupferhydroxyd als Bodenkörper nach Auflösung von 10 mg Mol C₆H₁₀O₅/100 ccm Lösung. Als Cellulosematerial wurde Zellstoff in Form von α-Fibre und Kupfer-Seide verwendet; beide Präparate führten zu praktisch übereinstimmenden Ergebnissen. Unterhalb einer Konzentration

¹⁹⁾ Nach A. W. v. Hofmann, B. 15, 984 [1882], schmilzt reines Caprinamid bei 98°, nach Ehestädt, Dissertation [Freiburg i. Br.; 1886], bei 108°.

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem., Abt. A, 1930, im Druck.

²⁾ K. Hess, Ztschr. physikal. Chem., Abt. A, 1930, im Druck.

von 15 mg Mol Kupfer-Base / 100 ccm ging nicht alle Cellulose in Lösung³⁾.

Da vor Einbringen der Cellulose die einzelnen Lösungen an Kupferhydroxyd gesättigt waren, so liegt die Annahme nahe, daß die gleichzeitig mit Cellulose in Lösung gehende Menge Kupferhydroxyd dem von der Cellulose anionisch gebundenen Kupfer entspricht. Aus Fig. 1 geht hervor, daß die Kupfer-Zunahme der Lösungen nicht dem erwarteten Verhältnis $1 \text{ Cu} : 1 \text{ C}_6$ entspricht, sondern daß dieses wesentlich zugunsten von Cellulose verschoben ist. Daraus ist zu folgern, daß der anione Komplex in der Lösung entsprechend stark dissoziiert ist, oder daß dem Anion eine andere Zusammensetzung z. B. $[\text{Cu}(\text{C}_6)_2]$ zukommt, wie sie bei der sogenannten Normann-Verbindung vorliegt.

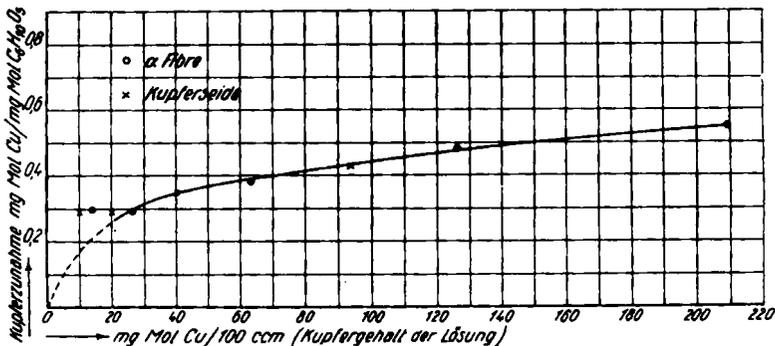


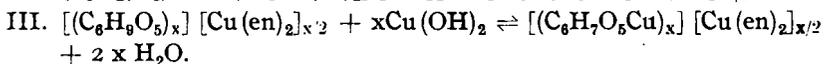
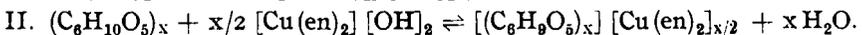
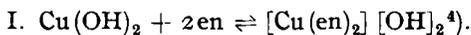
Fig. 1.

Mit zunehmender Konzentration der Kupfer-Base verschiebt sich das Verhältnis von Kupfer-Zunahme zur gelösten Cellulose zugunsten des Kupfers und erreicht bei der außerordentlich hohen Konzentration der Kupfer-Base von 270 mg Mol/100 ccm (d. i. 13.5% Cu) den Wert von 0.55 Cu : 1 C₆. Leider läßt sich die Kupfer-Zunahme der Lösung bei weiterer Steigerung der Kupfer-Ausgangskonzentrationen nicht weiter verfolgen, weil sich bei der hohen Kupfer-Konzentration die Kupfer-Zunahme der Fehlergrenze der Kupfer-Bestimmung stark nähert. Obwohl der nahezu stetige Anstieg der Kurve dafür spricht, daß das Verhältnis 0.55 Cu : 1 C₆ noch nicht die Grenze der anionischen Kupfer-Bindung darstellt, kann man nach diesen Versuchen nicht entscheiden, ob dem Anion die Zusammensetzung der Normann-Verbindung oder der von Hess und Meßmer im Falle der Kupfertetrammin-Base nachgewiesenen löslichen Cellulose-kupfer-Verbindung mit dem Äquivalenzverhältnis $1 \text{ Cu} : 1 \text{ C}_6$ zukommt. Unzweifelhaft geht aber

³⁾ Man kann unterhalb dieser Konzentration auch noch größere Mengen Cellulose in Lösung bringen, wenn man zunächst bei einer höheren Konzentration der Kupfer-Base bei Gegenwart von Kupferhydroxyd als Bodenkörper löst, und dann auf die entsprechende Konzentration gleichfalls bei Gegenwart von festem Kupferhydroxyd mit Wasser verdünnt. Es ist aber bemerkenswert, daß man dann zu einem höheren Verhältnis Cu : C₆ kommt. Es ist möglich, daß diese Beobachtung auf eine Verzögerung der Abscheidung von Kupferhydroxyd aus der stark alkalischen Lösung nach dem Verdünnen zurückzuführen ist.

aus dem Versuch hervor, daß die Verkupferung der Cellulose bei Gegenwart von Äthylendiamin in quantitativ wesentlich verschiedener Weise als in Gegenwart von Ammoniak erfolgt.

Die Tatsache, daß die auf Cellulose-Zusatz erfolgende Kupfer-Zunahme trotz Anwesenheit gleicher Cellulose-Menge von der Konzentration der Kupfer-äthylendiamin-Base abhängt, läßt erkennen, daß die anionische Verkupferung der Cellulose bzw. die ihr zugrundeliegende Massenwirkungs-Beziehung mit einer von der Kupferbasen-Konzentration abhängigen Reaktion gekoppelt ist. Legt man qualitativ dieselben Verhältnisse wie bei der Verkupferung der Cellulose mit Kupferoxydammoniak zugrunde, so dürften für den Ablauf der Reaktion zwischen Kupfer und Cellulose bei Gegenwart von Äthylendiamin (en) die Gleichgewichte folgender Reaktionen in Frage kommen:



Hängt Reaktion III von II ab, so wird verständlich, daß bei gleicher Cellulose-Menge umso mehr Kupferhydroxyd aus der Lösung (Reaktion I) bzw. dem Bodenkörper verschwindet, je mehr das Gleichgewicht der Reaktion II zugunsten des Cellulosesalzes verschoben ist, d. h. je höher die Konzentration der Kupfer-Base ist. Für die Beurteilung der Verkupferung von Cellulose bei Gegenwart von Äthylendiamin müssen jedenfalls die Dissoziations-Verhältnisse aller Reaktionsteilnehmer weitgehend berücksichtigt werden.

Der Unterschied im Verhalten von Cellulose gegenüber Kupferoxydammoniak und gegenüber der Kupfer-äthylendiamin-Base geht weiterhin aus der Verkupferung der Faser im Bodenkörper hervor, also unter Reaktionsbedingungen, unter denen keine oder nur begrenzte Auflösung eintritt, d. h. bei Abwesenheit von Kupferhydroxyd im Bodenkörper oder bei Gegenwart überschüssigen Äthylendiamins oder bei Gegenwart von Alkali⁵⁾.

Kurve 1 in Fig. 2 gibt die mit steigender Kupfer-Ausgangskonzentration der Lösung (Abzisse) beobachtete Kupfer-Aufnahme von Kupfer-Seide (Ordinate) wieder, Kurve 2 die entsprechende Kurve für Kupferoxydammoniak⁶⁾ (in diesem Falle für Ramie), Punkt A entspricht der Kupfer-Aufnahme von Zellstoff in Form von α -Fibre⁷⁾ (also ebenfalls einer natürlichen Faser) für Kupfer-äthylendiamin.

⁴⁾ Nach den Feststellungen von Wilhelm Traube, B. 44, 3319 [1911], 54, 3220 [1921], weitgehend nach rechts verschoben.

⁵⁾ Hierauf wird in einer späteren Mitteilung näher eingegangen.

⁶⁾ K. Hess, C. Trogus u. K. Uhl; Ztschr. physikal. Chem., Abt. A, 145, 403 Fig. 2 [1929].

⁷⁾ Während die Verkupferung von Cellulosefasern mit Kupferoxydammoniak weitgehend unabhängig vom Fasermaterial ist (vergl. I. Sakurada, B. 63, 2027 [1930]), beobachtet man bei der Verkupferung durch die Kupfer-en-Base einen recht erheblichen Einfluß in dem Sinne, daß bei den natürlichen Fasern eine wesentliche Störung der Kupfer-Aufnahme gegenüber der Kupfer-Seide eintritt. Bei den natürlichen Fasern ist die Kupfer-Aufnahme aus diesen Lösungen im Vergleich zu Kupferoxydammoniak also noch stärker als bei der Kunstseide verschoben.

Aus Vergleich von Kurve 1 und 2 bzw. Punkt A geht hervor, daß im Falle von Kupfer-äthylendiamin die Verkupferung der Faser im Bodenkörper mit steigender Kupfer-Konzentration der Lösung grundsätzlich ähnlich verläuft wie im Falle der Kupfer-tetrammin-Base. Bei der Kupfer-äthylendiamin-Base werden aber erst bei wesentlich höheren Kupfer-Konzentrationen gleiche Verkupferungsgrade erreicht.

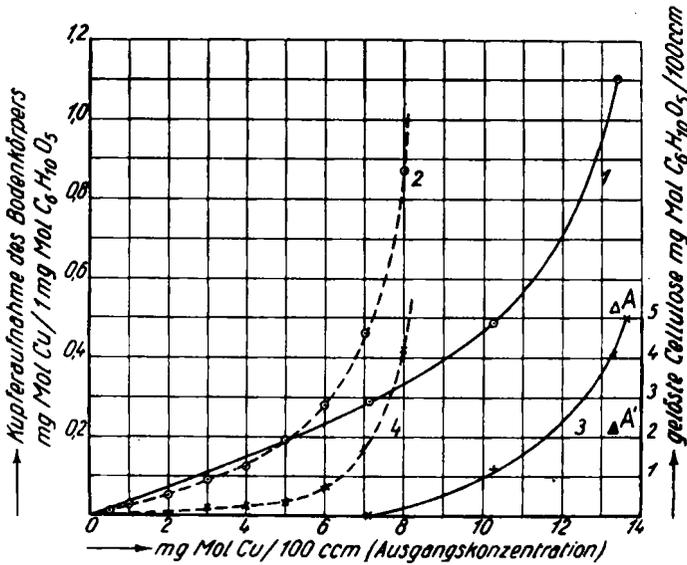


Fig. 2.

Ganz entsprechend liegen die Verhältnisse für den in Lösung gehenden Anteil der Cellulose. Kurve 3 der Fig. 2 entspricht der gelösten Cellulose (Kupfer-Seide) im Falle der Kupferäthylendiamin-Base (A' entsprechend für α -Fibre), Kurve 4 der gelösten Cellulose (Ramie) im Falle der Kupfer-tetrammin-Base.

Es ergibt sich also, daß die Verkupferung bzw. Auflösung von Cellulose für beide Kupfer-Basen qualitativ den gleichen Gesetzen folgt in dem Sinne, daß alle Erscheinungen bei der Kupfer-äthylendiamin-Base erst bei wesentlich höherer Kupfer-Konzentration in gleich starkem Umfange auftreten. Diese Folgerung wird durch den Vergleich der Drehwerts-Kurven bestätigt, indem der Drehwert von Kupfer-äthylendiamin-cellulose-Lösungen erst bei sehr hoher Kupfer-Konzentration konstant bleibt und dann mit dem Drehwert der Cellulose-kupfer-tetramin-Lösungen übereinstimmt⁸⁾, der bei wesentlich niedriger Kupfer-Konzentration bereits konstant wird. Ebenso tritt erst bei wesentlich höherer Alkali-Konzentration derselbe Kupfer-Gehalt in den als Bodenkörper verkupferten Fasern auf, die dann dasselbe Röntgenbild wie im Falle der Kupfer-ammin-Base geben (Kupfer-alkali-Verbindung II)⁹⁾.

⁸⁾ vergl. K. Hess, Ztschr. physikal. Chem., Abt. A, 1930, im Druck.

⁹⁾ vergl. K. Hess, C. Trognus, K. Uhl, Ztschr. physikal. Chem., Abt. A, 145, 410 [1929]; weitere Einzelheiten darüber werden später mitgeteilt.

Die beobachteten Erscheinungen lassen sich alle durch die Annahme befriedigend deuten, daß die Stabilität des $[\text{Cu}(\text{en})_2]$ -Komplexes wesentlich größer ist als die des $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ -Komplexes, und daß die Menge des gebildeten Cellulose-kupfer-Anions sowohl durch die Stabilität als auch durch die Konzentration der entsprechenden Kupfer-Base geregelt ist.

Versuchsbelege.

Abhängigkeit der Kupfer-Zunahme der Lösung von der Konzentration der Kupfer-en-Base auf Zusatz von Cellulose (10 mgMol C_6 /100 ccm) bei Gegenwart von Kupferhydroxyd als Bodenkörper.

1. α -Fibre (entsprechend Fig. 1).

Konz. der Cu-en-Base in mgMol Cu/100 ccm	Kupfer Gleich- gew.-Konz. in mgMol Cu/100 ccm	Cu Zunahme in mgMol Cu/100 ccm	Cu-Zunahme in mgMol Cu /1 mgMol C_6
10.78	13.83	3.05	0.31
13.62	16.51	2.89	0.29
26.68	29.44	2.76	0.28
63.1	66.9	3.8	0.38
126.1	130.9	4.8	0.48
209.2	214.7	5.5	0.55

2. Kupfer-Seide (entsprechend Fig. 1).

10.50	13.39	2.89	0.29
19.91	22.77	2.86	0.29
40.01	43.54	3.53	0.35
93.6	97.9	4.3	0.43

Abhängigkeit der Cu-Zunahme der Lösung von der Cellulose-Menge bei Gegenwart von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ als Bodenkörper.

Gelöste Cellulose mgMol C_6 /100 ccm	Kupfer- Gleichgew.- Konz. in mgMol Cu/100 ccm	Cu-Zunahme in mgMol Cu /100 ccm	Cu-Zunahme in mgMol Cu /1 mgMol C_6
0	13.62	—	—
2.5	14.37	0.75	0.300
5	15.20	1.58	0.316
7.5	15.82	2.20	0.293
10	16.51	2.89	0.289

Man beobachtet also praktisch keine Abhängigkeit der Cu-Zunahme/ $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ von der Cellulose-Menge.

Abhängigkeit der Kupfer-Aufnahme durch die Faser (Kupfer-Seide) von der Konzentration der Kupfer-en-Base bei Abwesenheit von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ als Boden-Körper (entsprechend Kurve 1 in Fig. 2), und Abhängigkeit der dabei in Lösung gehenden Menge Cellulose (entsprechend Kurve 3 in Fig. 2); verwendete Cellulose-Menge = 5 mgMol C_6 /100 ccm.

Konz. der Cu-en-Base in mgMol Cu/100 ccm	Kupfer-Gleichgew.- Konz. in mgMol Cu /100 ccm	gelöste Cellulose in mgMol C_6 /100 ccm	Kupfer-Auf- nahme des Boden- körpers mgMol Cu/mgMol C_6
7.01	5.54	Spur	0.29
10.25	8.39	1.20	0.49
13.39	12.39	4.10	1.10
14.02	14.0	alles in Lösung	

Einfluß von freiem Äthylendiamin auf die Kupfer-Aufnahme der Cellulosefasern im Bodenkörper und auf die in Lösung gehende Cellulose-Menge (Kupfer-Seide); verwendete Cellulose-Menge = 5 mgMol C₆/100 ccm.

Konz. der Cu-en-Base in mgMol Cu /100 ccm	en-Konz. in mgMol en/100 ccm	Kupfer-Gleichgew.-Konz. in mgMol Cu /100 ccm	gelöste Cellulose in mgMol C ₆ /100 ccm	Kupfer-Aufnahme d. Bodenkörpers in mgMol Cu /mgMol C ₆
7.48	0	—	0	0.30
7.48	3.08	6.57	0	0.18
7.48	6.16	6.69	0	0.16
13.58	0	13.58	alles in Lösung	
13.58	3.08	12.48	2.67	0.47
13.58	6.16	12.34	1.00	0.31

Abhängigkeit der Kupfer-Aufnahme der Cellulosefasern im Bodenkörper und der in Lösung gehenden Cellulose-Menge von der Faserart bei Abwesenheit von Cu(OH)₂ als Bodenkörper; verwendete Cellulose-Menge = 5 mgMol C₆/100 ccm.

Faserart	Konz. der Cu-en-Base in mgMol Cu /100 ccm	Kupfer-Gleichgew.-Konz. in mgMol Cu/100 ccm	gelöste Cellulose in mgMol C ₆ /100 ccm	Kupfer-Aufnahme d. Bodenkörpers in mgMol Cu/1 mgMol C ₆
Kupfer-Seide	13.39	12.39	4.10	1.10
α-Fibre	13.37	11.93	2.18	0.52
Kupfer-Seide	20	—	alles in Lösung	
Baumwoll-Linters	20.10	16.96	3.24	0.47
„ „	15.09	12.58	1.67	0.30

**333. N. A. Orlow und N. D. Lichatschew:
Über Berginisation des Anthracens.**

(Eingegangen am 1. August 1930.)

Das Studium der Berginisationsvorgänge individueller organischer Verbindungen hat außer der wichtigen Bedeutung zum Verständnis der Veredungsprozesse technisch wenig verwertbarer Stoffe auch ein bedeutendes theoretisches Interesse, da in dem Reaktionsvorgang eine besondere Art pyrogener Verwandlungen organischer Moleküle vorliegt.

In unseren früheren Arbeiten¹⁾ haben wir die Reaktionen einiger kondensierter Ringsysteme bei der Behandlung unter Wasserstoff-Druck und bei erhöhter Temperatur bereits studiert. Die vorliegende Untersuchung bildet eine Fortsetzung der früheren und behandelt als Objekt das Anthracen. Die Richtung, in der sich das Anthracen verwandeln werde, war im allgemeinen nach der Erforschung seiner destruktiven Destillation mit Aluminiumchlorid und auf Grund analoger Verwandlungen des Phenathrens vorauszu- sehen, dessen Hydride nach Schroeter durch gegenseitige Übergänge mit den Anthracen-hydriden verbunden sind. Liebermann und Spiegel²⁾ hatten ebenfalls schon früher bei der Pyrolyse des Perhydro-phenathrens eine Bildung des Anthracens beobachtet.

¹⁾ B. 60, 1950 [1927], 62, 710 [1929], 62, 719 [1929].

²⁾ B. 22, 780 [1889].