

Phenyl-thioharnstoff.

1 g Phenyl-thiobiuret wurde mit konz. Ammoniak-Lösung im Überschuß im Einschlußrohr 10 Stdn. im Wasserbad erwärmt. Nach dem Einengen der wasserhellen Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniaks fielen beim Erkalten 0.7—0.8 g farblose, lange Spieße aus, die durch Umfällen aus Aceton leicht von Spuren Thiobiuret gereinigt werden konnten. Sie sind in Wasser leichter als Phenyl-thiobiuret, aber immerhin noch schwer löslich und lassen sich aus heißem Wasser umkrystallisieren. Schmp. 154°. Misch-Schmp. mit authentischem Phenyl-thioharnstoff 154°.

4.255 mg Sbst.: 8.570 mg CO₂, 1.98 mg H₂O. — 3.780 mg Sbst.: 0.640 ccm N (22°, 715 mm).

C₈H₈N₂S (152). Ber. C 55.21, H 5.26, N 18.42.

Gef. „ 54.93, „ 5.21, „ 18.43.

Aus der konz. wäßrigen Mutterlauge des abgeschiedenen Phenyl-thioharnstoffs wurden nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade 0.3 g farblose, glasige Krystalle erhalten, die, aus Alkohol-Äther in Nadeln vom Schmp. 133° gewonnen, sich als Harnstoff zu erkennen gaben. Ausb. 90.9% d. Th.

248. Paul Pfeiffer und Winfried Christeleit: Zur Kenntnis der Komplexsalze der Alkylen-bis- α -aminosäuren.

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

(Eingegangen am 2. Juni 1938.)

Die Kenntnis der Alkylen-bis- α -amino-säuren verdanken wir vor allem den schönen Arbeiten von N. Schlesinger¹⁾, der auch die Kupferkomplexsalze dieser Säuren beschrieben hat.

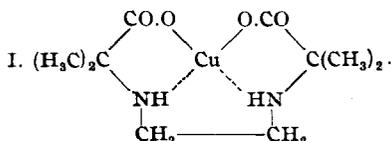
Während unserer Untersuchung²⁾ über die Kupferkomplexsalze der natürlichen α -Aminosäuren, die zu einem neuen Verfahren zur relativen Konfigurationsbestimmung dieser Verbindungen mit Hilfe des Cotton-Effektes geführt hat, haben wir uns auch die Kupfersalze der Schlesingerschen und verwandter Säuren näher angesehen. So stellten wir die noch unbekannteren Kupfersalze der inaktiven und aktiven Propylen-bis-[α -aminoisobuttersäure] dar und fanden, daß sie eine große Neigung zur Bildung von Molekülverbindungen mit Wasser und Alkoholen besitzen, deren Farbe zwischen violett und blau schwankt. Das Kupfersalz der aktiven Säure zeichnet sich durch einen starken Cotton-Effekt aus.

Auf Grund der so gewonnenen Erfahrungen unterzogen wir das schon bekannte Kupfersalz der Heptamethylen-[bis- α -aminoisobuttersäure] einer erneuten Untersuchung, da es nach Schlesinger in zwei isomeren Formen, einer violetten und einer blauen, existieren soll. Unsere Resultate decken sich nicht mit denen Schlesingers. Wir können die Isomerie nicht bestätigen.

¹⁾ B. 44, 1135 [1911]; 45, 1486 [1912]; 47, 2406 [1914]; 58, 1877 [1925]; C. 1916 II, 314.

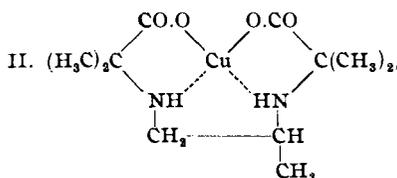
²⁾ P. Pfeiffer u. W. Christeleit, Ztschr. physiol. Chem. 245, 197 [1937].

Ein recht einfach gebautes komplexes Kupfersalz, das Schlesinger beschreibt, ist das folgende:



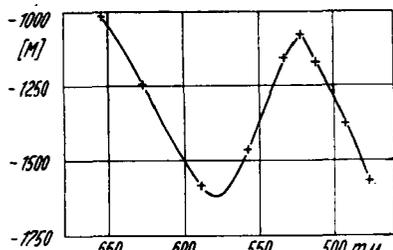
Zu seiner Darstellung kondensiert Schlesinger Aceton mit Cyankalium und Äthylendiamin zum Dinitril der Reihe, verseift das Nitril zur Äthylendis- $[\alpha\text{-amino-isobuttersäure}]$ und führt diese mit Kupfercarbonat in ihr Kupfersalz über. Es bildet nach ihm blaue Krystalle, die 4 Moleküle Wasser enthalten; auch im wasserfreien Zustand ist es blau.

Indem wir nun Äthylendiamin durch inaktives Propylendiamin ersetzen, im übrigen aber genau nach Schlesinger verfahren, erhielten wir das Komplexsalz II:



welches ebenfalls mit 4 Molekülen Wasser krystallisiert und schön blau mit schwach violetterm Stich ist; das wasserfreie Salz besitzt eine reinblaue Farbe.

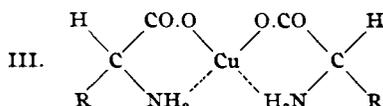
Im Gegensatz zur Kupferverbindung aus inaktivem Propylendiamin enthält das aus Wasser umkrystallisierte *d*(-)-Propylendiamin-Produkt nur 2 Moleküle Wasser, entspricht also der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$. Das Salz ist in krystallisiertem Zustand wie in Pulverform violett. Das durch Erhitzen entwässerte Salz bildet wiederum ein blaues Pulver.



Kupfersalz der *d*(-)-Propylen-bis- $[\alpha\text{-amino-isobuttersäure}]$.

Bei der optischen Untersuchung dieses Komplexsalzes in wässriger Lösung fanden wir, daß seine Rotationsdispersion sehr schön den Cotton-Effekt zeigt. Wie aus der nebenstehenden Kurve ersichtlich ist, sind die Molekularrotationen des Salzes recht hoch; ihre Werte sind stets negativ. Bei der Wellenlänge $m\mu = 580$ zeigt die Kurve ein Minimum von $[\text{M}] = -1620^\circ$, bei der Wellenlänge $m\mu = 522$ ein Maximum von $[\text{M}] = -1080^\circ$.

In unserer früheren Mitteilung hatten wir über den Cotton-Effekt bei den Kupfersalzen der aktiven α -Aminosäuren von der Formel (III):



berichtet. Der Cotton-Effekt tritt also bei den Komplexsalzen der α -Aminosäuren sowohl dann auf, wenn sich die asymmetrischen C-Atome in Nebenvaleurenzringen erster Art (Formel III), als auch dann, wenn sie sich in einem Nebenvaleurenzring zweiter Art (Formel II) befinden.

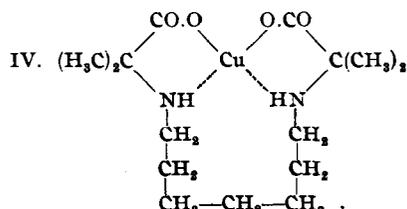
Außer mit Wasser vereinigt sich das Komplexsalz der *d*(-)-Propylen-diamin-Reihe auch mit Alkoholen; dann existieren auch Verbindungen, in denen sowohl Wasser wie Alkohol addiert ist. Wie die folgende Übersicht zeigt, schwanken die Farben der Additionsprodukte zwischen violett und blau.

Verbindungen	Farbe der Krystalle	Farbe der pulveris. Salze
1) $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots$	rein violett	rein violett
2) $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu} + \text{CH}_3\text{OH} \dots\dots\dots$	blauviolett	violettblau
3) $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{OH} \dots\dots\dots$	blau	blau
4) $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots$	blau	blau
5) $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots$	blau	blau

Während das Hydrat rein violett ist, besitzt die Benzylalkohol-Verbindung eine schön blaue Farbe; die methylalkoholhaltige Verbindung vermittelt zwischen dem violetten und dem blauen Salz. Blau sind auch die beiden Additionsprodukte gefärbt, die neben 1 Alkoholmolekül noch 1 Molekül Wasser enthalten. Der Addend hat also einen maßgebenden Einfluß auf die Farbe der Komplexsalze. Befreit man die beiden Verbindungen 1) und 3) durch Erhitzen von ihren Addenden, so hinterbleibt jedesmal ein rein blaues Salz der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu}$. Bei den übrigen Salzen lassen sich die Addenden nicht völlig durch Erwärmen entfernen.

Als es sich so gezeigt hatte, daß die Farbe der Kupferkomplexsalze der Propylen-diaminreihe wesentlich von der Natur der Addenden abhängt — ein Befund der nichts Überraschendes bietet —, lag der Gedanke nahe, die von Schlesinger beschriebenen isomeren violetten und blauen Kupferkomplexsalze erneut zu untersuchen.

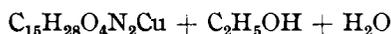
Besonders charakteristisch ist nach Schlesinger die Isomerie-Erscheinung bei dem Komplexsalz IV:



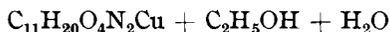
das sich vom Heptamethylen-diamin ableitet; es soll in einer violetten und einer blauen Form auftreten.

Das bei der Synthese dieses Salzes von uns benutzte Heptamethylen-diamin wurde durch Darstellung eines Benzoyl- und eines Acetyl-Derivats scharf charakterisiert.

Beim Nacharbeiten der Schlesingerschen Versuche erhielten auch wir ein violettes und ein blaues Kupfersalz. Das violette Salz erwies sich als ein Hydrat mit etwas mehr als 1 Molekül Wasser. Beim Erhitzen verliert es seinen gesamten Wassergehalt; das wasserfreie Salz ist ebenfalls violett. Dem blauen Salz kommt nach unseren Analysen die Formel:



zu, so daß es im Aufbau der blauen Verbindung der *d*-Propylendiamin-Reihe von der Formel



entspricht. In der Wärme gibt das blaue Salz den größten Teil seiner Addenden ab; hierbei geht seine Farbe in ein unreines Violett über.

Von einer wahren Isomerie kann also bei den Verbindungen von Schlesinger nicht die Rede sein. Die verschiedene Farbe seiner beiden Kupfersalze wird durch die Natur der Addenden bedingt. Im addendenfreien Zustand haben die beiden Salze die gleiche Farbe.

Beschreibung der Versuche.

1) *d,l*-Propylen-bis-[α -amino-isobuttersäure] und ihr Kupfersalz.

a) Freie Säure: Man übergießt 5 g *d,l*-Propylendiamin-hydrochlorid und 5 g Cyankalium mit 8 ccm Wasser, gibt 6 ccm Aceton hinzu, äthert aus und trocknet die ätherische Schicht mit wasserfreiem Natriumsulfat. Dann leitet man in die Lösung Chlorwasserstoff ein und saugt das ausgefallene salzsaure Salz des Dinitrils der Aminosäure ab. Es bildet eine farblose, hygroskopische Masse. Dieses Dinitril-hydrochlorid trägt man zur Hydrolyse in eine eiskalte Mischung von 10 ccm rauchender Salzsäure und 20 ccm konz. Schwefelsäure ein, läßt 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, gießt in 40 ccm Wasser, kocht $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß und macht mit Soda schwach alkalisch. Man versetzt dann mit einem Überschuß von Kupfercarbonat, kocht wiederum einige Minuten, filtriert und dampft das tiefblau gefärbte Filtrat auf dem Wasserbad auf ein Viertel des Anfangsvolumens ein. Die Lösung wird mit dem gleichen Volumen Methylalkohol versetzt, filtriert, das Filtrat auf dem Wasserbad möglichst stark eingedampft und der Rückstand mit Methylalkohol extrahiert. Man filtriert und wiederholt das Eindampfen und Behandeln mit Methylalkohol so lange, bis sich der Abdampfrückstand klar in Methylalkohol löst. Nun versetzt man die methylalkoholische Lösung mit Wasser, leitet Schwefelwasserstoff ein, kocht den Überschuß an H_2S weg, versetzt mit 20 ccm verd. wäbr. Ammoniak und filtriert nach Zusatz von wenig Tierkohle den CuS -Niederschlag heiß ab. Dampf man nunmehr das Filtrat auf dem Wasserbad auf 50 ccm ein und säuert, ohne vorher zu filtrieren, in der Siedehitze mit wäbr. Essigsäure schwach an, so fällt die gesuchte bis-Aminosäure aus. Nachdem man sie mehrfach aus heißer wäbr. Soda mit wäbr. Essigsäure umgefällt hat, bildet

sie unregelmäßig geformte Krystalle oder auch Prismen mit schiefer Basis, die bei 378° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse Trocknen im Vak. bei 100°.

4.659 mg Sbst.: 0.480 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{11}H_{22}O_4N_2$. Ber. N 11.38. Gef. N 11.75.

b) Kupfersalz: Man kocht eine wäßrige Lösung der Säure einige Zeit mit überschüssigem Kupfercarbonat, filtriert, dampft zur Trockne ein und krystallisiert den festen Rückstand aus wenig heißem Wasser um.

Das Kupfersalz krystallisiert mit 4 Molekülen Wasser in unregelmäßig geformten blauen Krystallen, die beim Verreiben ein hellblaues, etwas violettstichiges Pulver geben. Beim Erhitzen im Vak. auf 100° neben P_2O_5 verliert das Salz seinen Wassergehalt, ohne daß sich die Farbe wesentlich ändert. In pulverisierter Form ist das wasserfreie Salz rein blau.

Hydrat. 15.048 mg Sbst. verloren bei 100° 2.911 mg H_2O .

$C_{11}H_{20}O_4N_2Cu + 4H_2O$. Ber. H_2O 18.97. Gef. H_2O 19.34.

Wasserfreies Salz. 8.279 mg Sbst.: 2.140 mg CuO . — 4.890 mg Sbst.: 0.389 ccm N (19°, 766 mm).

$C_{11}H_{20}O_4N_2Cu$. Ber. Cu 20.66, N 9.11. Gef. Cu 20.65, N 9.37.

2) *d*(—)-Propylen-bis-[α -amino-isobuttersäure] und ihre Kupfersalze.

a) Freie Säure: Die aktive Propylen-bis-[α -amino-isobuttersäure] wurde im wesentlichen nach dem unter 1) für die inaktive Säure angegebenen Verfahren aus aktivem Propylendiamin dargestellt. Die Abänderungen sind die folgenden: Das Dinitril-hydrochlorid wurde diesmal mit eiskalter, konz. Schwefelsäure hydrolysiert. Dann wurde das Kupfersalz dargestellt und dieses von den übrigen Salzen mit Äthylalkohol abgetrennt. Die schließlich erhaltene ammoniakalische Lösung der gesuchten Säure wurde auf dem Wasserbad bis auf wenige ccm eingedampft. Dabei krystallisierte die bis-Aminosäure aus. Ihre konzentrierte, heiße, wäßrige Lösung wurde mit dem 3-fachen Volumen Äthylalkohol versetzt und dann bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen. Nach längerem Stehen krystallisierte, evtl. nach Zusatz eines Impfkristalles, die reine Säure in gut ausgebildeten, flachen, rhombischen Krystallen aus. Die Ausbeute betrug aus 2 g Diaminhydrochlorid 1.3 g reine Säure. Sie ist fast unlöslich in Alkohol. Die gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 20° etwa 2% Säure.

3.133 mg Sbst.: 0.310 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{11}H_{22}O_4N_2$. Ber. N 11.38. Gef. N 11.42.

Drehungswerte in wäßriger Lösung.

$c = 0.92\%$ $l = 2.2$ dm $t = 21^\circ$

$m[\alpha]$	689	627	589	558	533	512	493	477
$[M]$	−2.8	−4.3	−4.9	−6.1	−7.3	−8.5	−12.1	−14.9

b) Kupfersalze: Zur Darstellung der Kupfersalze kocht man die wäßrige Lösung der Aminosäure einige Zeit mit überschüssigem Kupfercarbonat, filtriert und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Je nach

dem Lösungsmittel, das man zum Umkrystallisieren benutzt, erhält man verschiedenartige Solvate.

Hydrat: Das aus Wasser umkrystallisierte Salz hat die Formel $C_{11}H_{20}O_4N_2Cu + 2H_2O$. Es bildet reinviolette, spießige Kryställchen, die auch in Pulverform violett sind. Das entwässerte Salz ist als Pulver blau.

11.659 mg Sbst. verloren bei 100° im Vak. neben P_2O_5 1.197 mg H_2O .

6.506 mg Sbst.: 1.505 mg CuO . — 8.527 mg Sbst.: 0.610 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{11}H_{20}O_4N_2Cu + 2H_2O$. Ber. Cu 18.49, N 8.18, H_2O 10.27.

Gef. „ 18.48, „ 8.15, „ 10.48.

Verbindung mit Methylalkohol: Man krystallisiert das auf dem Wasserbad getrocknete Salz (siehe oben) aus reinem, wasserfreiem Methylalkohol um. Das so erhaltene Salz enthält 1 Molekül Methylalkohol; es bildet kleine, aber gut ausgebildete prismatische blauviolette Kryställchen, die beim Verreiben ein violettblaues Pulver geben. Die Farbe des Pulvers liegt zwischen der des pulverisierten Hydrats und der des pulverisierten Salzes, welches H_2O und C_2H_5OH enthält. Die Verbindung läßt sich durch Erhitzen nicht vollständig vom Methylalkohol befreien, ohne daß weitergehende Zersetzung eintritt.

5.024 mg Sbst.: 7.805 mg CO_2 , 3.170 mg H_2O , 1.177 mg CuO . — 3.352 mg Sbst.: 0.252 ccm N (21°, 741 mm).

$C_{11}H_{20}O_4N_2Cu + 1CH_3OH$. Ber. C 42.38, H 7.12, N 8.25, Cu 18.71.

Gef. „ 42.37, „ 7.06, „ 8.40, „ 18.72.

Verbindung mit Benzylalkohol: Das aus Benzylalkohol umkrystallisierte Kupfersalz, welches im Vak. über P_2O_5 und A-Kohle getrocknet wird, krystallisiert in dünnen, blauen Blättchen. Beim Liegen an der Luft verwittert das Salz allmählich. Auch im pulverisierten Zustand ist die Benzylalkohol-Verbindung rein blau. Das gleiche gilt für das durch Erhitzen vom Benzylalkohol befreite Salz.

11.596 mg Sbst. verloren bei 140° im Vak. neben P_2O_5 4.767 mg Benzylalkohol.

6.982 mg Sbst.: 1.049 mg CuO . — 6.248 mg Sbst.: 0.307 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{11}H_{20}O_4N_2Cu + 2C_6H_5CH_2OH$. Ber. N 5.35, Cu 12.14, $C_6H_5CH_2OH$ 41.26.

Gef. „ 5.58, „ 12.00, „ 41.11.

Verbindung mit Wasser und Äthylalkohol: Man stellt dieses Salz am einfachsten wie folgt dar. Man kocht die freie Säure in wäßriger Lösung mit einem Überschuß an Kupfercarbonat, filtriert, dampft das Filtrat so lange ein, bis eine noch feuchte Krystallmasse entstanden ist, und löst diese in möglichst wenig heißem Alkohol; dann filtriert man schnell und läßt das Filtrat längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dabei krystallisiert das Kupfersalz in dünnen, glimmerartigen, reinblauen Blättchen aus, die Wasser und Alkohol enthalten. Das Salz, das auch in Pulverform rein blau ist, ist nicht sehr haltbar, bereits nach kurzer Zeit verwittert es unter Abgabe von Alkohol. Es gelingt aber nicht, den gesamten Gehalt an Wasser und Alkohol durch Erhitzen zu entfernen. Bei 140° im Vakuum neben P_2O_5 beträgt der Gewichtsverlust nur etwa 11%, während sich rund 17% berechnen. Bei noch höherer Temperatur tritt weitergehende Zersetzung ein.

20.70 mg Sbst.: 31.32 mg CO_2 , 13.93 mg H_2O . — 3.973 mg Sbst.: 0.262 ccm N (20°, 765 mm). — 6.201 mg Sbst.: 1.343 mg CuO .

$C_{11}H_{20}O_4N_2Cu + 1H_2O + 1C_2H_5OH$. Ber. C 41.96, H 7.59, N 7.54, Cu 17.10.

Gef. „ 41.27, „ 7.53, „ 7.73, „ 17.30.

Verbindung mit Wasser und Propylalkohol: Dieses Salz entspricht in Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung ganz der Verbindung mit Wasser und Äthylalkohol. Es bildet große, rhombische, ultramarinblaue Tafeln, die an der Luft etwas haltbarer als die Kristalle der letzterwähnten Verbindung sind.

17.38 mg Sbst.: 27.27 mg CO₂, 12.09 mg H₂O. — 6.249 mg Sbst.: 0.416 ccm N (24.5°, 761 mm). — 26.07, 4.022 mg Sbst.: 5.43, 0.831 mg CuO.

C₁₁H₂₀O₄N₂Cu + 1 H₂O + 1 C₃H₇OH. Ber. C 43.54, H 7.84, N 7.26, Cu 16.48.

Gef. „ 42.79, „ 7.78, „ 7.47, „ 16.64, 16.51.

Rotationsdispersion des Kupfersalzes: Das Kupfersalz zeigt in wäßriger Lösung ausgeprägten Cotton-Effekt. Untersucht wurde das aus dem Hydrat durch Erhitzen erhaltene wasserfreie Salz. Die Messungen wurden mehrfach wiederholt, wobei die Konzentrationen der Lösungen zwischen 0.04 und 0.08 g pro 100 ccm Wasser schwankten³⁾. Die Temperatur betrug rund 20°, die Länge der Meßröhre 1 dm.

m μ	654	627	589	558	533	522	512	493	477
[M]	—1020	—1240	—1585	—1465	—1160	—1080	—1170	—1375	—1565

3) Heptamethylen-bis-[α -amino-isobuttersäure] und ihre Kupfersalze.

a) Heptamethylendiamin: Das benutzte salzsaure Salz des Heptamethylendiamins (Präparat des Instituts) wurde durch sein Benzoylderivat, sein Acetylderivat und sein platinchlorwasserstoffsäures Salz eindeutig charakterisiert.

Benzoylderivat: Dieses ist bereits von J. v. Braun und C. Müller⁴⁾ beschrieben worden. Das aus unserem Heptamethylendiamin-hydrochlorid dargestellte Benzoylderivat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 123°, während die oben genannten Autoren den Schmp. zu 123.5° angeben.

Acetylderivat: Man erhitzt salzsaures Heptamethylendiamin mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad, versetzt mit Methylalkohol, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein, extrahiert den gut getrockneten Rückstand mit Benzol, filtriert, dampft wieder zur Trockne ein und krystallisiert den Rückstand mehrmals aus Xylol um. Farblose, unregelmäßig geformte Blättchen, die bei 118° schmelzen. Die Analyse der bei 100° im Vak. getrockneten Verbindung stimmt sehr gut auf Diacetyl-heptamethylen-diamin.

5.016 mg Sbst.: 11.345 mg CO₂, 4.680 mg H₂O. — 3.950 mg Sbst.: 0.440 ccm N (22°, 765 mm).

C₁₁H₂₂O₂N₂. Ber. C 61.63, H 10.36, N 13.08. Gef. C 61.68, H 10.44, N 12.97.

Platinchlorwasserstoffsäures Salz: Dieses Salz ist bereits von J. v. Braun u. C. Müller beschrieben worden. Umkrystallisieren des Rohproduktes aus heißem Wasser. Goldgelbe, keilartige Nadeln.

³⁾ Die Konzentration der Lösungen ist ohne wesentlichen Einfluß auf die Molekularrotation. ⁴⁾ B. 38, 2206, 2346 [1905].

5.067 mg Sbst.: 2.680 mg CO₂, 1.800 mg H₂O, 1.672 mg Pt. — 7.014 mg Sbst.: 2.322 mg Pt. — 5.282 mg Sbst.: 0.202 ccm N (22°, 761 mm).

C₇H₁₈N₂H₂PtCl₆ + 3H₂O⁵⁾. Ber. C 14.16, H 4.41, N 4.72, Pt 32.85.

Gef. „ 14.42, „ 3.98, „ 4.43, „ 33.00, 33.11.

b) Violettes Kupfersalz: Man stellt zunächst nach den Angaben von Schlesinger aus Aceton, Cyankalium und salzsaurem Heptamethyldiamin die freie Heptamethylen-bis-[α-amino-isobuttersäure] dar und führt diese nach Schlesinger mit ammoniakalischer Kupfersalzlösung in ihr Kupfersalz über. Zur Reinigung wurde das rohe Kupfersalz in konz. wäbr. Ammoniak gelöst und die tiefblaue, filtrierte Lösung im Vak. über Phosphorpentoxyd bis zur Krystallisation eingedunstet. Das auskrystallisierte Salz wurde abfiltriert, mit Wasser, Methylalkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet.

Das so erhaltene Kupfersalz bildet eine violette, krystallinische Masse, die auch in Pulverform violett ist. Es liegt ein Hydrat vor, das seinen Wassergehalt beim Erhitzen völlig verliert; auch das wasserfreie Salz ist violett.

Dieses Kupfersalz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Es löst sich aber mit violetter Farbe in geschmolzenem Phenol. Die Farbe der Lösung ist in der Wärme etwas bläulichgrüner als in der Kälte. Der Farbunterschied ist aber nur dann gut zu erkennen, wenn man die heiße und die kalte Lösung nebeneinander beobachtet.

Analyse des lufttr. Salzes. 21.258 mg Sbst. verloren im Vak. bei 100° neben P₂O₅, 1.355 mg H₂O.

5.126 mg Sbst.: 0.340 ccm N (22°, 750 mm). — 8.166 mg Sbst.: 1.695 mg CuO. C₁₅H₂₈O₄N₂Cu + 1¹/₃H₂O. Ber. Cu 16.39, N 7.34, H₂O 6.19. Gef. Cu 16.58, H 7.57, H₂O 6.37.

c) Blaues Kupfersalz: Zur Darstellung des „blauen“ Salzes wurde, gemäß den Angaben von Schlesinger, das violette lufttrockne Salz in geschmolzenem Phenol gelöst. Dann wurde die Lösung durch Ausschütteln mit Wasser von der Hauptmenge des Phenols befreit. Es entstand eine violette Schicht, die das Kupfersalz enthielt, und eine farblose Schicht von wäbr. Phenol. Zur violetten Lösung wurde nun Alkohol gegeben und dann das Gemisch über Nacht stehengelassen. Dabei ging die Farbe von Violett nach Hellblau über. Nun wurde mit Äther versetzt, der blaue Niederschlag abfiltriert, im Vak. von Äther befreit und einige Zeit an der Luft aufbewahrt.

Nach der Analyse enthielt das lufttrockne blaue Salz 1 Molekül Alkohol und 1 Molekül Wasser. Durch Erwärmen auf 160° im Vak. ließ es sich nicht völlig von den Addenden befreien. Statt eines berechneten Verlustes von 15% trat nur ein solcher von etwa 12% ein. Das nach Möglichkeit vom addierten Alkohol und Wasser befreite Produkt bildete ein Pulver von unrein violetter Farbe.

19.82 mg Sbst.: 34.67 mg CO₂, 14.25 mg H₂O, 3.76 mg CuO. — 6.342 mg Sbst.: 0.365 ccm N (18°, 763 mm).

C₁₅H₂₈O₄N₂Cu + H₂O + C₂H₅OH. Ber. C 47.68, H 8.48, N 6.55, Cu 14.85.

Gef. „ 47.70, „ 8.05, „ 6.78, „ 15.15.

⁵⁾ s. hierzu J. v. Braun u. C. Müller, l. c.