

Um die Beteiligung von Alkohol an der Reaction zwischen Quecksilberchlorid und Dicyclopentadien noch weiter sicherzustellen, führten wir Amylalkohol ein, indem wir 150 ccm einer gesättigten, wässrigen Sublimatlösung mit 10 ccm Amylalkohol und 5 ccm Dicyclopentadien mehrere Stunden lang schüttelten. Die untersinkende, schwere, ölige Schicht wurde schliesslich in heissem Methylalkohol gelöst und durch allmählichen Wasserzusatz gefällt. Nach mehrfacher Wiederholung dieses Processes erhielten wir ein schweres Oel, das nur in Kältemischung (ca.  $-12^{\circ}$ ) krystallinisch erstarrte.

0.1639 g Sbst.: 0.2461 g  $\text{CO}_2$ , 0.0754 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1395 g Sbst.: 0.0453 g  $\text{AgCl}$ . — 0.2227 g Sbst.: 0.1091 g  $\text{HgS}$ .

$\text{ClHg}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{12}\cdot\text{OC}_5\text{H}_{11}$ . Ber. C 39.60, H 5.06, Cl 7.81, Hg 44.00.

Gef. » 40.95, » 5.11, » 8.03, » 42.23.

Durch den Eintritt von Amylalkohol ist, wie zu erwarten stand, sowohl die procentische Zusammensetzung wesentlich verändert, als auch der Schmelzpunkt sehr bedeutend herabgedrückt worden. Dass an dem Zustandekommen der vorhin beschriebenen Verbindungen die betreffenden Alkohole direct betheiligt sind, folgt schliesslich noch daraus, dass bei Verwendung von reinem Aether statt Alkohol keine analogen Producte erhalten werden konnten.

### 508. L. Tschugaeff: Ueber complexe Verbindungen organischer Imide: Succinimidnickel-Derivate.

[V. Mittheilung über Complexverbindungen, aus dem chem. Laboratorium der Kaiserl. Technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 14. August 1906.)

Im weiteren Verfolg meiner Untersuchungen<sup>1)</sup> über complexe Verbindungen organischer Imide habe ich mich mit Nickelderivaten des Succinimids beschäftigt, deren Existenz in meiner ersten Mittheilung bereits angedeutet worden ist. Von diesen Verbindungen, welche in ihren Entstehungsweisen, Eigenschaften und Verhalten mit den entsprechenden Kupferderivaten vielfach die grösste Analogie zeigen, werden wir zunächst die

#### I. Derivate der Monoamine

betrachten. Mit den Monoaminen der aliphatischen Reihe verbindet sich der Succinimidnickelrest  $(\text{Su})_2\text{Ni}$  zu einer Reihe von Diamin-

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 37, 1479 [1904]; 38, 2899 [1905].

verbindungen  $(\text{Su})_2\text{Ni}.2a$ , welche bis auf wenige Abweichungen in ihren Eigenschaften den Verbindungen der kupferreichen  $(\text{Su})_2\text{Cu}.2a$  äusserst ähnlich sind.

Zur Darstellung dieser Nickelverbindungen erwiesen sich die folgenden beiden Methoden am geeignetsten:

1. Die Wechselwirkung von Nickelsalzen (Chlorid, Acetat) mit den entsprechenden Aminen in Gegenwart von einem kleinen Ueberschuss an Succinimid.

Die Reaction, welche in Alkohollösung ausgeführt wird, verläuft nach der folgenden Gleichung:



2 Synthetisch können die Verbindungen durch Einwirkung der Amine auf das weiter unten beschriebene Octohydrat des Nickel-succinimids,  $\text{Ni}(\text{Su})_2.8\text{H}_2\text{O}$ , erhalten werden. Die Reaction spielt sich sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen der Ingredientien auf dem Wasserbade in Gegenwart von etwas Alkohol ab:



Die nach beiden Methoden dargestellten Präparate können dann durch vorsichtiges Umlösen aus warmem Alkohol unter Zusatz von ein paar Tropfen Amin gereinigt werden. Die beim Erkalten ausgeschiedene Substanz wird abgesogen, event. mit etwas Alkohol nachgewaschen, auf Thon gebracht und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Verbindungen  $(\text{Su})_2\text{Ni}.2a$  sind gelb gefärbt und stellen sehr lange, verfilzte Nadelchen dar, welche in ihrer äusseren Erscheinung (bis auf die Farbe) den entsprechenden Kupferderivaten täuschend ähnlich sind. Bei längerem Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure erleiden sie keinerlei Veränderung. Auch gegen Erhitzen sind sie ziemlich beständig. Vollständige Zersetzung tritt in der Regel erst über  $200^\circ$  ein, indem sich die Substanz unter Dunkelfärbung aufbläht, ohne vorher zu schmelzen.

In Wasser und Alkohol sind die Körper bedeutend weniger löslich als die entsprechenden Kupferverbindungen. Die Lösungen sind bläulichgrün gefärbt, riechen nach Amin und sind überhaupt sehr wenig beständig. Die wässrigen Lösungen zersetzen sich gewöhnlich in wenigen Minuten (sofort beim Erwärmen) unter Hydrolyse und Abscheidung von Nickelhydroxydul, sodass es fast unmöglich erscheint, dieselben vollständig klar zu erhalten.

Gegenüber den meisten Reagentien sind die Verbindungen ebenfalls sehr unbeständig. Säuren, selbst schwache wie Essigsäure, bewirken vollständige Zersetzung:



Die Reaction verläuft quantitativ und kann zur titrimetrischen Bestimmung der Summe der als frei erscheinenden Basen (OH-Ionen<sup>1)</sup>) benutzt werden.

Alkalien und Alkalicarbonate bewirken ebenfalls Zersetzung unter Abscheidung von Nickelhydroxydul. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium scheiden einen schwarzen Niederschlag von Nickelsulfür ab.

Dimethylglyoxim, welches, wie ich kürzlich erwähnt habe, ein charakteristisches Reagens auf Nickel<sup>2)</sup> vorstellt, giebt sofort einen hellrothen Niederschlag der complexen Verbindung  $\text{Ni}(\text{D}_2\text{H}_2)$ . Diese Reaction kann durch Zusammenreiben der trocknen Ingredientien bewirkt werden und lässt sich in dieser Form als ein sehr schöner Vorlesungsversuch verwerthen.

Die Verbindungen der Reihe  $(\text{Su})_2\text{Ni} \cdot 2a$  sind mit den folgenden Aminen erhalten worden: Methylamin, Aethylamin, Propylamin (*n*-), Butylamin (*n* und *iso*-), Amylamin (*iso*-), Allylamin, Benzylamin,  $\beta$ -Phenyläthylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , und Camphylamin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{NH}_2$ .

Methylaminverbindung,  $(\text{Su})_2\text{Ni} \cdot 2\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ , aus  $(\text{Su})_2\text{Ni} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  mit 33-proc., alkoholischer Methylaminlösung dargestellt.

0.2628 g Sbst.: 0.1616 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Methylorange). — 0.2076 g Sbst. (mit Magnesia destillirt): 0.06453 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ni}$ . Ber. (OH)-Ion. 21.46, N (Amin) 8.86, Ni 18.52.

Gef. » 21.32, » » 8.90, » 18.19.

Eine bei 25<sup>o</sup> ausgeführte Leitfähigkeitsbestimmung ergab:

$$\nu = 50, \mu = 58.6.$$

Die Leitfähigkeitswerthe nehmen beim Stehen der Lösung sehr rasch zu, was mit der hierbei stattfindenden Hydrolyse in offenbarem Zusammenhang steht.

Die Propylaminverbindung,  $(\text{Su})_2\text{Ni} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2$ , wurde aus *n*-Propylamin, Nickelchlorür und Succinimid erhalten.

0.3618 g Sbst.: 0.1907 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Congo).

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ni}$ . Ber. (OH)-Ionen 18.24. Gef. (OH)-Ionen 18.28.

Isobutylaminverbindung,  $(\text{Su})_2\text{Ni} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NH}_2$ . Darstellung wie bei der voranstehenden Verbindung.

0.2806 g Sbst. (mit Magnesia destillirt): 0.0694 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.3864 g Sbst.: 0.1883 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Methylorange).

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ni}$ . Ber. N (Amin) 7.00, (OH)-Ion. 16.96, Ni 14.64.

Gef. » 7.08, » » 16.90, » 14.36.

Allylaminverbindung,  $(\text{Su})_2\text{Ni} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ . Aus dem Octohydrat und Allylamin dargestellt.

0.3385 g Sbst. (mit Magnesia destillirt): 0.08963 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.2940 g Sbst.: 0.1544 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Methylorange).

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 38, 2901 [1905], Anmerkung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 2520 [1905].

$C_{14}H_{22}N_4O_4Ni$ . Ber. N (Amin) 7.61, (OH)-Ion. 18.44.  
Gef. » 7.58, » 18.21.

Camphylaminverbindung,  $(Su)_2Ni, 2C_{10}H_{17}.NH_2, 2H_2O$ . Erwärmt man das Octohydrat  $(Su)_2Ni.8H_2O$  mit Camphylamin und Alkohol vorsichtig auf dem Wasserbade, so entsteht eine bläulichgrüne Lösung, aus welcher sich zunächst das Hydrat  $(Su)_2Ni, 2C_{10}H_{17}.NH_2, 2H_2O$  in schönen, lilafarbenen Nadelchen abscheidet. Die mit Alkohol ausgewaschene und auf Fliesspapier getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

0.2414 g Stbst.: 0.07935 g  $H_2SO_4$  (Methylorange). — 0.1940 g Stbst.: 0.06357 g  $H_2SO_4$  (Methylorange). — 0.1856 g Stbst.: 0.0487 g  $NiSO_4$ .

$C_{28}H_{46}N_4O_4Ni$ . Ber. (OH)-Ion. 11.39, Ni 9.83.  
Gef. » 11.40, 11.37, » 9.95.

Bei  $100^\circ$  verliert die Substanz 2 Moleküle Wasser und geht in die gelbgefärbte, wasserfreie Verbindung  $(Su)_2Ni, 2C_{10}H_{17}.NH_2$  über.

Aus dem eben Mitgetheilten scheint sich somit zu ergeben, dass die Fähigkeit, sich mit dem Atomcomplex  $(Su)_2Ni$  zu Diaminverbindungen  $(Su)_2Ni.2a$  zu vereinigen, den primären Aminen der aliphatischen Reihe in demselben Maasse zukommt, wie es bei den entsprechenden Kupferverbindungen der Fall ist<sup>1)</sup>.

Diese Analogie erstreckt sich auch auf das Verhalten der secundären und tertiären Amine.

Von den secundären Aminen konnte nur das Dimethylamin mit dem Octohydrat  $(Su)_2Ni.8H_2O$  in Reaction gebracht werden. Die hierbei entstehende gelbe, krystallinische Verbindung erwies sich jedoch als dermaassen unbeständig, dass sie sich nicht in analysenreinem Zustande erhalten liess.

Was die tertiären Amine anbetrifft, so geht ihnen die Fähigkeit, mit Nickelsuccinimid Doppelverbindungen einzugehen, vollkommen ab, und auch die Pyridinbasen machen hiervon keine Ausnahme.

Auf Grund dieses Verhaltens der tertiären Amine liess sich die folgende Darstellungsweise des

#### Octohydrates $(Su)_2Ni.8H_2O$

ausführen. Man fügt zu einer concentrirten Nickelchlorid- oder Nickelacetat-Lösung überschüssiges Succinimid hinzu, erwärmt bis zum Auflösen und versetzt nun die lauwarne Flüssigkeit mit etwas mehr als der berechneten Menge von Trimethylamin. Nach einigen Minuten geseht die so erhaltene gräulichblaue Lösung zu einem Aggregat kleiner Blättchen von hellbläulicher Farbe. Die Analyse eines mit

<sup>1)</sup> Das Ammoniak bildete hier eine Ausnahme, indem es mit dem Octohydrat schöne blaue Krystalle von der Zusammensetzung  $(Su)_2Ni.3NH_3.3H_2O$  ergab. Eine wasserfreie Verbindung konnte dagegen nicht dargestellt werden.

Wasser ausgewaschenen und zwischen Fliesspapier abgepressten Präparates ergab auf die Zusammensetzung  $(\text{Su})_2\text{Ni} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ziemlich genau stimmende Resultate.

0.1644 g Sbst.: 0.03947 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Methylorange). — 0.1791 g Sbst.: 0.0443 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Methylorange). — 0.2770 g Sbst.: 0.1056 g  $\text{NiSO}_4$ . — 0.1976 g Sbst.: 0.0780 g  $\text{NiSO}_4$ . — 0.2814 g Sbst.: 0.02135 g N (nach Kjeldahl).

$\text{C}_8\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Ni}$ . Ber. (OH)-Ion. 8.53, Ni 14.71, N 7.04.  
Gef. » 8.33, 8.58, • 14.46, 14.97, » 7.59.

Das Octohydrat ist etwas löslich in Wasser, noch weniger in Alkohol. Die Lösungen zeigen dasselbe Verhalten gegenüber Reagentien, wie die Verbindungen der Diaminreihe  $(\text{Su})_2\text{Ni} \cdot 2\text{a}$ . Von den 8 Molekülen Wasser verliert die Verbindung ca. 6 Moleküle bei  $100^\circ$ , die übrigen 2 Moleküle scheinen fester gebunden zu sein<sup>1)</sup>.

## II. Derivate der Diamine.

Wird das eben beschriebene Octohydrat des Nickelsuccinimids oder irgend eine gelbe Verbindung der Diaminreihe  $(\text{Su})_2\text{Ni} \cdot 2\text{a}$  mit Aethylendiamin zusammengebracht, so schlägt die Farbe des Körpers nach röthlich-violett um, und das entstehende Product hat die Zusammensetzung  $(\text{Su})_2\text{Ni} \cdot 3\text{En} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{En} = \text{Aethylendiamin}$ ). Auf keine Weise lässt sich hingegen eine der gelben Reihe  $(\text{Su})_2\text{Ni} \cdot 2\text{a}$  entsprechende Aethylendiaminverbindung darstellen.

### Tri-äthylendiamin-nickelsuccinimid, $[\text{Ni} \cdot 3\text{En}](\text{Su})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung wird 1 Theil des Hydrates  $(\text{Su})_2\text{Ni} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  mit 1 Theil Aethylendiamin (Monohydrat) übergossen und das Reactionsproduct durch vorsichtiges Erwärmen mit einer möglichst kleinen Menge Alkohol in Lösung gebracht. Beim Erkalten scheiden sich kleine, röthlich-violette Prismen ab, welche sich durch Umkrystallisiren aus heissem, 95-procentigem Alkohol reinigen lassen.

Zur Analyse wurde das so erhaltene Product sorgfältig zwischen Fliesspapier abgepresst.

0.1482 g Sbst.: 0.0486 g  $\text{NiSO}_4$ . — 0.2192 g Sbst.: 0.05214 g N (nach Kjeldahl). — 0.1784 g Sbst.: 0.149 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Methylorange). — 0.1609 g Sbst.: 0.1329 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Methylorange).

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_4\text{Ni} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ni 12.46, N 23.83, (OH)-Ionen 28.87.

Gef. • 12.44, » 23.79, » 28.97, 28.64.

Eine nach der Raoult-Beckmann'schen Gefriermethode in Wasserlösung ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab für den vant'Hoff'schen Coëfficienten  $i$  die Zahl 3.

<sup>1)</sup> Eine vorläufige Mittheilung über das Octohydrat habe ich in den Prot. der Russ. phys.-chem. Ges. 1905, No. 3 (28. Febr. 1905) publicirt. Soeben ist die Verbindung auch von H. Ley und F. Werner (diese Berichte 39, 2179 [1906]) dargestellt und beschrieben worden.

C	$\Delta$	M <sub>ber.</sub>	M <sub>gef.</sub>	i
1.562	0.19	157.1	153.7	3.07
2.772	0.34	157.1	152.5	3.09
3.867	0.455	157.1	158.9	2.97

Leitfähigkeitsbestimmung bei 25°:

v	μ
1000	201.1
2000	222.6.

Die Verbindung verliert leicht Wasser beim längeren Verweilen im Exsiccator, ebenso wie im Trockenschranke bei 100°. Der theoretisch berechnete Gewichtsverlust wird hierbei indessen ein wenig überschritten, da sich gewöhnlich zu gleicher Zeit auch etwas Amin verflüchtigt. Auf höhere Temperatur erwärmt, zersetzt sich die Substanz vollständig gegen 200° unter Dunkelfärbung und ohne vorher zu schmelzen. Sie ist leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol und vollkommen unlöslich in Aether. Die wässrigen Lösungen zeichnen sich ebenso wie die feste Verbindung durch röthlich-violette Färbung aus und zeigen folgendes Verhalten gegenüber Reagentien.

Säuren rufen Zersetzung hervor, indem die entsprechenden Nickelsalze und Diaminsalze entstehen und Succinimid regeneriert wird.

Alkalien und Alkalicarbonate üben keine Einwirkung aus.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium bewirken Zersetzung unter Nickelsulfür-Abscheidung.

Mit Dimethylglyoxim wird rothes Dioximin, (D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)Ni, erhalten.

Kaliumchloroplatinat, K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, erzeugt einen krystallinischen, fleischfarbenen Niederschlag.

Platinchlorwasserstoffsäure erzeugt einen voluminösen, orangefarbenen Niederschlag.

Das Natriumsalz der Dithionsäure giebt einen aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Niederschlag von röthlich-violetter Farbe.

Stellt man die obigen Eigenschaften und Reactionen der Aethylen-diamin-Succinimid-Nickelverbindung mit den Analysenresultaten zusammen, so wird es wohl kaum zweifelhaft erscheinen, dass in dieser Verbindung ein Succinimidsalz der zweiwerthigen, complexen Base [Ni.3En](OH)<sub>2</sub> vorliegt.

Der Körper schliesst sich demnach der von A. Werner<sup>1)</sup> und N. Kurnakow<sup>2)</sup> vor einigen Jahren beschriebenen und näher untersuchten Reihe der Triäthylendiamin-Nickelverbindungen [Ni.3En]X<sub>2</sub> vollkommen an.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. **21**, 211.

<sup>2)</sup> Journ. der Russ. phys.-chem. Ges. **31**, 688.

Wie jene Verbindungen zeichnet er sich durch röthlich-violette, auch in Lösung bestehende Farbe aus. Die kryoskopischen Daten ( $i = 3$ ) und die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen stimmen für einen in 3 Ionen gespaltenen Elektrolyten, was für die Verbindungen  $[\text{Ni} \cdot 3 \text{En}] \text{Cl}_2$ ,  $[\text{Ni} \cdot 3 \text{En}] \text{Br}_2$  etc. ebenfalls zutrifft. Schliesslich fällt auch das chemische Verhalten der Verbindung  $[\text{Ni} \cdot 3 \text{En}] (\text{Su})_2 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}^1$  mit demjenigen des complexen Ions  $[\text{Ni} \cdot 3 \text{En}]$  vollkommen zusammen.

Ganz ebenso wie das Aethylendiamin verhalten sich auch andere 1.2-Diamine dem Nickelsuccinimidhydrat gegenüber.

Propylendiamin, mit dem Octohydrat und mit Alkohol zusammengebracht, ergab eine röthlich violette Lösung, aus welcher sich indessen keine deutlich krystallinische Verbindung erhalten liess. Wird aber nach Abdunsten des Alkohols der Rückstand in Wasser aufgelöst und Rhodankalium hinzugegeben, so entsteht ein aus charakteristischen, schwer löslichen Nadelchen von blassvioletter Farbe bestehender Niederschlag, welcher das bereits von A. Werner und seinen Mitarbeitern beschriebene Rhodanid  $[\text{Ni} \cdot 3 \text{Pn}] (\text{SCN})_2$  vorstellt. Seine Zusammensetzung wurde durch eine Analyse bestätigt.

0.1858 g Sbst.: 0.138 g  $\text{H}_2 \text{SO}_4$  (Methylorange).

$\text{C}_{11} \text{H}_{30} \text{N}_8 \text{S}_2 \text{Ni}$ . Ber. (OH)-Ionen 25.68. Gef. (OH)-Ionen 25.76.

In der ursprünglichen alkoholischen Lösung müssen wir demnach die Existenz der Verbindung  $[\text{Ni} \cdot 3 \text{Pn}] (\text{Su})_2$  annehmen, welche freilich nicht als solche isolirt werden konnte.

Auch das Butylendiamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} (\text{NH}_2) \cdot \text{CH} (\text{NH}_2) \text{CH}_3$  (= Bu), welches nach den Angaben Angeli's<sup>2)</sup> durch Reduction von Dimethylglyoxim dargestellt wurde, lieferte mit Nickelsuccinimidhydrat eine röthlich-violette Lösung, welche nach Abdunsten und Auflösen in Wasser die charakteristischen Reactionen des Ions  $[\text{Ni} \cdot 3 \text{Bu}]$  zeigte. Die entsprechenden Verbindungen, welche noch nicht beschrieben worden sind, sollen weiter studirt werden.

Den 1.2-Diaminen scheinen sich in ihrem Verhalten gegenüber dem Nickelsuccinimidhydrat auch die 1.3-Diamine, von welchen freilich nur das Trimethylendiamin untersucht worden ist, anzuschliessen.

Aus Trimethylendiamin und  $\text{Ni} (\text{Su})_2 \cdot 8 \text{H}_2 \text{O}$  lassen sich nämlich auf obige Weise violett gefärbte Lösungen erhalten, welche beim Verdunsten des Lösungsmittels sehr zerfliessliche Blättchen von derselben Farbe hinterlassen. Die Analyse eines solchen auf Thon getrockneten Präparates ergab auf die Zusammensetzung  $[\text{Ni} \cdot 3 \text{Tr}] (\text{Su})_2 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$  an-

<sup>1)</sup> Es sei noch bemerkt, dass die Halogensalze  $[\text{Ni} \cdot 3 \text{En}] \text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$  und  $[\text{Ni} \cdot 3 \text{En}] \text{Br}_2 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$  ebenso wie die Succinimidverbindung mit 2 Mol. Wasser krystallisiren.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 1357 [1890].

nähernd stimmende Zahlen. Leider konnte aber wegen Mangel an Material die schlecht krystallisierende Substanz nicht weiter gereinigt werden. Wohl aber liess sich ein charakteristisches Rhodanid von der Zusammensetzung  $[\text{Ni} \cdot 2\text{Tr}](\text{SCN})_2$  leicht erhalten, indem zur wässrigen Auflösung der obigen Succinimidverbindung oder einfacher zu einer mit Trimethyldiamin versetzten Nickelchloridlösung Kalium- oder Ammonium-Rhodanid hinzugefügt wurde.

Die aus heissem Wasser umkrystallisirte Verbindung stellt kleine, lilafarbene Nadelchen oder Prismen vor, welche ziemlich schwer löslich in kaltem, etwas besser in heissem Wasser und fast unlöslich in Alkohol und Aether sind.

Zur Analyse wurde die Substanz auf Fliesspapier getrocknet.

0.1600 g Sbst.: 0.09726 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Methylorange). — 0.1894 g Sbst.: 0.1142 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Methylorange). — 0.1492 g Sbst.: 0.0723 g  $\text{NiSO}_4$ . — 0.1166 g Sbst.: 0.03043 g N (nach Kjeldahl).

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_6\text{S}_2\text{Ni}$ . Ber. Ni 18.16, N 26.06, (OH)-Ionen 21.05.

Gef. » 18.38, » 26.10, » 21.08, 20.91.

Leitfähigkeit bei 25°:

v	μ
1000	235.7
2000	260.0

Wir haben es demnach mit einem Analogon der bereits bekannten Aethyldiaminverbindung zu thun, welcher nach A. Werner die Constitution  $[\text{Ni} \cdot 2\text{En}](\text{SCN})_2$  zukommt.

Die Analogie im Verhalten der 1.2- und 1.3-Diamine Nickel-succinimid sowie auch anderen Nickelsalzen gegenüber dürfte somit kaum noch einem Zweifel unterliegen. Ausdrücklich soll hier noch hervorgehoben werden, dass bei keinem von diesen Aminen die Existenz einer gelben Succinimidverbindung der Diaminreihe,  $(\text{Su})_2\text{Ni} \cdot 2\text{a}$ , beobachtet werden konnte. Andererseits lieferten die sämtlichen von uns untersuchten 1.2- und 1.3-Diamine, mit Nickelsalzen ( $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  etc.), zusammengebracht, klare Lösungen von violetter oder rothvioletter Farbe, ohne Abscheidung von Nickelhydroxydul.

Ein ganz anderes Verhalten zeigen nun diejenigen Diamine, in welchen die beiden Amidogruppen in weiterer Entfernung von einander stehen, als es in den 1.3 Diaminen der Fall ist. Zwei Basen sind in dieser Hinsicht untersucht worden: das Tetramethylen- und das Pentamethylen-Diamin<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Wir werden dieselben im Weiteren mit den Symbolen Tn und Pen bezeichnen.

Fügt man zu 1 Mol der fein gepulverten Verbindung  $(\text{Su})_2\text{Ni} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  etwas mehr als 3 Mole Tetramethyldiamin in concentrirter alkoholischer Lösung, so löst sich zunächst das Hydrat mit bläulich-grüner Farbe auf; sofort aber fängt die Lösung an sich zu trüben, und ein gelber Niederschlag von amorpher Beschaffenheit fällt zu Boden. Noch besser lässt sich die Reaction ausführen, indem man 1 Mol  $\text{NiCl}_2$  und etwas über 2 Molen Succinimid in einer kleinen Menge Alkohol auflöst und die lauwarne Flüssigkeit mit überschüssigem Diamin versetzt.

Auch in diesem Falle erhält man im ersten Augenblicke eine ganz klare Lösung, aus welcher sich demnächst der gelbe Körper abscheidet.

Man gewinnt so ein gelb gefärbtes Pulver, welches auch unter dem Mikroskop vollständig amorph aussieht. Es ist ganz unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, sowie in sämmtlichen anderen gebräuchlichsten Lösungsmitteln.

In ganz ähnlicher Weise verlaufen die entsprechenden Reactionen mit Pentamethyldiamin, indem auch in diesem Falle ein gelb gefärbter, unlöslicher Niederschlag von amorpher Beschaffenheit entsteht, welcher von dem obigen Tetramethylderivat nicht zu unterscheiden ist.

Auch gegenüber Reagentien verhalten sich die Tetramethylen- und die Pentamethylen-Verbindung in ganz ähnlicher Weise, und zwar fast ebenso wie die Verbindungen der Diaminreihe  $(\text{Su})_2\text{Ni} \cdot 2\text{a}$ .

Säuren rufen quantitative Zersetzung unter Freiwerden von Succinimid hervor, desgl. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium.

Beim Zerreiben mit Dimethylglyoxim in einer Reibschale entsteht unter Rothfärbung das entsprechende Nickeldioximin.

Mit Aethylendiamin befeuchtet, werden die gelben Körper in die röthlich-violette Verbindung  $\text{Ni} \cdot 3\text{En}(\text{Su})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  verwandelt. Durch Aethylendiamin werden somit die 1.4- und 1.5-Diamine aus ihren Complexen verdrängt.

Bei der Analyse der beiden Verbindungen, welche zum Theil durch Auswaschen mit Alkohol und Trocknen im Exsiccator, zum Theil nur durch Abpressen zwischen Fliesspapier gereinigt wurden, haben sich auf die Formeln  $(\text{Su})_2\text{Ni} \cdot \text{Tn} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{Su})_2\text{Ni} \cdot \text{Pen} \cdot \text{H}_2\text{O}$  annähernd stimmende Resultate ergeben. Doch zeigten die an verschiedenen Präparaten ausgeführten Analysen nur mangelhafte Uebereinstimmung unter einander, und man gewinnt den Eindruck, dass keiner der beiden Substanzen eine bestimmte Zusammensetzung zukommt. Vielmehr liegt der Gedanke nahe, dass wir es mit Gemengen verschiedener hochmolekularer Verbindungen von nahe bei einander liegender Zu-

sammensetzung zu thun haben — eine Annahme, mit welcher auch der amorphe Charakter der gelben Körper im Einklang steht.

Von einer grösseren Zahl der ausgeführten Analysen seien hier nur einige Resultate als Beleg zusammengestellt.

#### Tetramethylenverbindung.

(Su)<sub>2</sub>Ni.Tn.H<sub>2</sub>O. Ber. (OH)-Ionen 18.84, N 15.56, Ni 16.26.  
Gef. » » 19.03, 18.48, 18.58, » 16.23, » 15.14.

#### Pentamethylenverbindung.

(Su)<sub>2</sub>Ni.Pen.H<sub>2</sub>O.  
Ber. (OH)-Ionen 18.14, N 14.97, Ni 15.65.  
Gef. » » 17.95, 17.62, 18.30, 17.52, • 14.92, » 15.76, 14.51.

#### Schluss.

Die in dieser Mittheilung beschriebenen Nickelsuccinimidverbindungen der Monoamine, welche mit der Kupferreihe (Su)<sub>2</sub>Cu.2 a die grösste Analogie aufweisen, besitzen wohl auch eine ähnliche Constitution, entsprechend der Coordinationsformel: [Ni.2 a(Su)<sub>2</sub>].

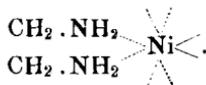
Leider macht hier die noch weit geringere Beständigkeit der Nickelverbindungen eine nähere Prüfung dieser an und für sich recht wahrscheinlichen Annahme kaum möglich; denn, wie bereits erwähnt, erleiden die Nickelsuccinimiderivate, in Wasser aufgelöst, sofort weitgehende hydrolytische Spaltung.

Viel grösseres Interesse beanspruchen die Nickelsuccinimiderivate der Diamine. Bei diesen Verbindungen ist zunächst das gänzlich verschiedene Verhalten der 1.2- und 1.3-Diamine einerseits und der 1.4- und 1.5-Diamine andererseits als eine recht auffallende Thatsache hervorzuheben.

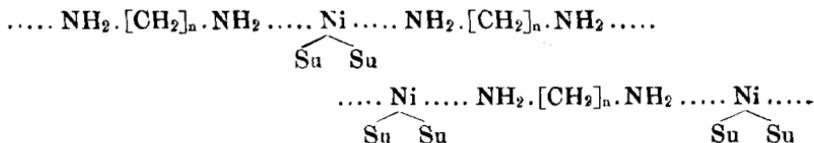
Während die zuerst erwähnten Diamine leicht lösliche Verbindungen mit dem Nickelsuccinimidcomplex eingehen, welche 3 oder 2 Mol. Diamin auf je 1 Atom Nickel enthalten, sich durch violette oder röthlich-violette Färbung auszeichnen und wohldefinierte, krystallisirbare Derivate geben, werden in ganz ähnlichen Verhältnissen aus den 1.4- und 1.5-Diaminen unlösliche und amorphe Körper erhalten, in welchen 1 Atom Nickel mit 1 Mol. Diamin verbunden ist.

Die Repräsentanten des ersten Typus schliessen sich, wie bereits erwähnt, denjenigen Verbindungen vollkommen an, welche Aethylen-diamin und Propylendiamin mit verschiedenen Nickelsalzen eingehen. Die beständigsten von diesen Verbindungen gehören vom Standpunkte der Coordinations-theorie dem Typus [Ni6a]X<sub>2</sub> an, indem jedem Diaminmolekül je 2 Coordinationsstellen entsprechen. Da hierbei die sämtlichen Amidgruppen mit dem Nickelatom in directer Verbin-

dung stehen müssen, so kann die Constitution der betreffenden Verbindungen nicht anders formulirt werden, als unter Annahme einer Ringbildung,



Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den 1.4- und 1.5-Diaminen. Durch ihre Zusammensetzung, Farbe und geringeren Beständigkeitsgrad können sie den Verbindungen der Monoamine  $\text{Ni}(\text{Su})_2$  an die Seite gestellt werden. Diese Letzteren zeichnen sich nun dadurch aus, dass in denselben jedes Aminmolekül nur einmal mit dem Nickelatom verbunden ist. Nehmen wir an, dass ähnliche Constitution auch den Derivaten des Tetramethylen- und des Pentamethylen-Diamins zukommt, so darf in diesen Complexverbindungen nur eine offene Kette, dagegen keine cyclische Bindung vorhanden sein. Nun ist es aber leicht ersichtlich, dass derartigen Ketten, wie



etc. keine bestimmte »Länge« zukommt.

Die unbestimmte Zusammensetzung der entsprechenden Verbindungen erscheint also aus diesem Grunde recht verständlich.

Die Verhältnisse erinnern lebhaft an diejenigen, welche bei den sogenannten Polyverbindungen (Polyglykolen, Polykieselsäuren u. s. w.) vorliegen<sup>1)</sup>, und damit stehen auch der amorphe Charakter und die Unlöslichkeit der gelben Diaminverbindungen vollkommen in Einklang.

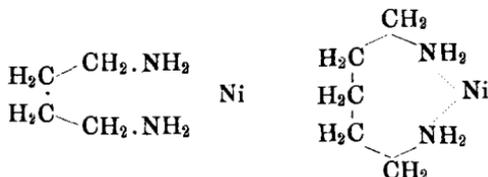
Es entsteht nun von selbst die Frage, wodurch sich doch das so grundsätzlich verschiedene Verhalten der beiden Gruppen der Diamine in Bezug auf die Eigenschaften der entsprechenden Complexverbindungen erklären lässt. In meiner soeben erschienenen Schrift: »Studien auf dem Gebiete der Complexverbindungen«<sup>2)</sup> habe ich den Nachweis zu erbringen versucht, dass der Hauptgrund dieses Unterschiedes in dem viel grösseren Beständigkeitsgrade der 5- und 6-gliedrigen Ringe im Vergleich mit den 7- und 8-gliedrigen zu suchen ist.

Indem ich hoffe, die betreffenden Ausführungen in kurzer Zeit auch anderweitig veröffentlichen zu können, erlaube ich mir, diese Ab-

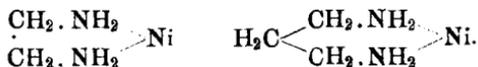
<sup>1)</sup> Auch die Eiweissstoffe gehören wohl zu derartigen Verbindungen.

<sup>2)</sup> In russischer Sprache, Moskau 1906.

handlung mit der Bemerkung zu schliessen, dass von dem eben erwähnten Standpunkte der Grund wohl verständlich erscheint, aus welchem cyclische Complexverbindungen der 1.4- und der 1.5 Diamine nicht erhältlich sind. Denn, wäre das Gegentheil richtig, so müssten die unbeständigen 7- und 8-gliedrigen Ringe entstehen:



Da hierzu wenig Tendenz zu bestehen scheint, so erhält man Verbindungen mit offener Kette. Bei den 1.2 und 1.3-Diaminen entstehen hingegen cyclische Verbindungen, da hierbei die Bildung von fünf- und sechs-gliedrigen Ringen möglich erscheint:



### 509. Eduard Buchner und Jakob Meisenheimer: Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gährung.

(III. Mittheilung.)

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.]  
(Eingegangen am 15. August 1906.)

In den früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> haben wir insbesondere den experimentellen Nachweis geführt, dass beim Zerfalle des Zuckers in der zellfreien Gährung als Zwischenproduct sehr wahrscheinlich Milchsäure entsteht. Dieser Annahme ist A. Slator<sup>2)</sup> entgegengetreten. In der Erwägung, dass im Falle intermediärer Bildung von Milchsäure letztere sehr rasch in Alkohol und Kohlendioxyd gespalten werden müsste, damit eine Anhäufung daran in der gährenden Flüssigkeit ausgeschlossen bleibt, hat Slator drei Parallelversuche mit Glucosegährung durch lebende Hefe ohne Milchsäure und unter Zusatz von 0.45 bzw. 0.06 pCt. dieser Substanz angestellt. Die erwartete rasche Steigerung der Kohlendioxydbildung blieb in beiden letzteren

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 417 [1904]; 38, 620 [1905].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 89, 141 [1906]; Chem. Centralblatt 1906, I, 383, 1034.