

## 79. H. Remy und G. Laves: Über Chlorokomplexsalze des zweiwertigen Kupfers.

[Aus d. Chem. Staats-Institut, Hamburg, Universität.]  
(Eingegangen am 16. Januar 1933.)

Die Stabilität von solchen Komplexen, für deren Zustandekommen heteropolare Bindungen maßgebend sind, läßt sich, wie von Remy und Pellens gelegentlich einer Untersuchung über Chlorobismutiats aus-geführt wurde<sup>1)</sup>, auf der Basis der Kosselschen Vorstellungen erschließen. Danach sind für die Koordinationszahl in einem heteropolar gebauten Komplex hauptsächlich maßgebend: 1) die Ladungen und 2) die Ionen-Radien des Zentralatoms des Komplexes und der von ihm in erster Sphäre gebundenen Ionen. In der vorliegenden Arbeit wird durch eine systematische Untersuchung über die Existenz-Bedingungen von Chlorokomplexsalzen des zweiwertigen Kupfers (Chlorocuproaten in der Wernerschen Nomenklatur) geprüft, ob die angegebenen Vorstellungen auf diese anwendbar sind.

Betrachtet man die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung bestimmter komplexer Ionen auf Grund ihrer theoretisch voraus zu berechnenden relativen Bildungs-Energien<sup>1)</sup>, so muß man berücksichtigen, daß für die Beständigkeit der Verbindungen, in denen die komplexen Ionen vorliegen, außer der Bildungs-Energie des Komplex-Ions auch noch die Energie maßgebend ist, die durch das Zusammentreffen des Komplex-Ions mit seinem Partner, der mit ihm das Salzgitter bildet, gewonnen wird. Im allgemeinen ist dieser Energie-Betrag um so kleiner, je größer das Volumen des Partners ist. Daher wird man erwarten können, daß sich der Einfluß dieses Energie-Betrages auf die Gesamt-Energie der Verbindungen am ehesten vernachlässigen läßt, wenn man nur Partner von großem Volumen benutzt. Da eine systematische Untersuchung über eine möglichst große Anzahl von Fällen erstreckt werden sollte, zogen wir für unsere Untersuchung die großvolumigen, organisch substituierten Ammoniumradikale heran.

Tabelle 1: Berechnete Bildungs-Energien von Kupfer(II)-chlorokomplexen und Häufigkeit des Auftretens der diese Komplexe enthaltenden Verbindungen.  
Radius des  $\text{Cu}^{2+}$ -Ions = 0.80 Å. Radius des  $\text{Cl}^-$ -Ions = 1.81 Å.

Verbindung bzw. Komplex-Ion	$\text{CuCl}_2$	$[\text{CuCl}_3]'$	$[\text{CuCl}_4]''$	$[\text{CuCl}_5]'''$	$[\text{CuCl}_6]''''$
Bildungs-Energie in Erg. . . . .	1.34	1.63	<b>1.66</b>	1.35	$0.77 \times e^2 \times 10^8$
Prozentuale Häufigkeit, aus der systematischen Untersuchung der Existenz-Bereiche erschlossen . . . . .	—	14	<b>75</b>	11	0
Prozentuale Häufigkeit, statistisch aus den Literatur-Daten erschlossen . . . . .	—	27	<b>67</b>	6	0

In Tabelle 1 sind die gemäß den von Remy und Pellens (a. a. O.) entwickelten Vorstellungen auf Grund des Coulombschen Gesetzes berechneten Bildungs-Energien für einkernige Chlorokomplexe des zweiwertigen Kupfers zusammengestellt mit den relativen Häufigkeiten

<sup>1)</sup> H. Remy u. L. Pellens, B. **61**, 862 [1928].

der einzelnen Komplexe, wie sie sich aus der Größe der ungefähren Existenz-Bereiche der Salze, in denen sie auftreten (vergl. Tabelle 2), ergeben. Die Erwartung, daß für die Salze mit demjenigen Komplex, für den sich das Maximum der Bildungs-Energie aus der Theorie ergibt, auch das Existenz-Gebiet am größten gefunden würde, hat sich, wie die Zahlen der Tabelle zeigen, vollauf bestätigt. Das Maximum der Bildungs-Energie ergibt sich für den Komplex  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ . Die diesen Komplex enthaltenden Salze, also Salze des Typus  $\text{Am}_2[\text{CuCl}_4]$  ( $\text{Am} =$  organisch-substituiertes Ammoniumradikal), traten in 21 Fällen, d. h. in 75 % der von uns untersuchten Fälle, auf. Der Komplex mit der nächst hohen Bildungs-Energie ist das Ion  $[\text{CuCl}_3]^-$ . Salze, die diesen Komplex enthalten, traten viermal, d. h. in 14 % der von uns untersuchten Fälle, auf. Verbindungen des Typus  $\text{Am}_3[\text{CuCl}_5]$  wurden dreimal, d. h. in 11 % der von uns untersuchten Fälle, erhalten. Das in diesen Verbindungen enthaltene Komplex-Ion  $[\text{CuCl}_5]^{3-}$  besitzt in der Tat nach der Theorie die geringste Bildungs-Energie unter den Komplexen, für die überhaupt Stabilität zu erwarten ist. Für das Komplex-Ion  $[\text{CuCl}_6]^{4-}$  ergibt sich die Bildungs-Energie erheblich kleiner als für die einfache Verbindung  $\text{CuCl}_2$ . Es ist daher nicht zu erwarten, daß dieser Komplex gebildet wird, und in der Tat wurde eine Verbindung des ihm entsprechenden Typus weder von uns erhalten, noch ist eine solche früher beschrieben worden.

In der 4. Reihe der Tabelle 1 sind die relativen Häufigkeiten der verschiedenen Verbindungs-Typen angegeben, wie sie sich aus den zu Beginn unserer Untersuchung vorliegenden Literatur-Daten ergeben. Von den 33 in der Literatur beschriebenen Doppelchloriden des zweiwertigen Kupfers, die sich als einkernige Chlorokomplexsalze mit Kupfer als Zentralatom formulieren lassen<sup>2)</sup>, entsprechen 9 (d. h. 27 %) dem Typus  $\text{M}^I[\text{CuCl}_3]$  ( $\text{M}^I =$  1-wertiges Metall oder positives Radikal oder die äquivalente Menge eines mehrwertigen), 22 (d. h. 67 %) entsprechen dem Typus  $\text{M}_2^I[\text{CuCl}_4]$ , und 2 (d. h. 6 %) entsprechen dem Typus  $\text{M}_3^I[\text{CuCl}_5]$ . Auch die statistische Auswertung des in der bisherigen Literatur vorliegenden Materials führt also zu einer Bestätigung der auf Grund der von Remy und Pellens entwickelten Vorstellungen zu erwartenden Stabilitäts-Verhältnisse der Kupfer(II)-chlorokomplexe.

Im Prinzip dürfte die statistische Auswertung der Existenz-Bereiche der verschiedenen Komplexsalz-Typen, wie sie hier durch eine systematische Untersuchung erschlossen wurden, für ein Urteil über die Stabilität geeigneter sein als eine statistische Auswertung des zufällig vorliegenden Literatur-Materials. Es ist aber zu berücksichtigen, daß die Existenz-Bereiche der einzelnen Verbindungen auf dem von uns beschrittenen Wege nur ungefähr abgegrenzt werden können, und ferner, daß unsere systematische Untersuchung sich nur auf Doppelverbindungen des Kupferchlorids mit verhältnismäßig wenigen anderen Chloriden erstreckt hat, während die bisherige Literatur in dieser Hinsicht ein sehr viel ausgedehnteres Gebiet umfaßt. Unabhängig davon, welcher Art der statistischen Auswertung man den Vorzug gibt, läßt sich sagen, daß ebenso wie im Falle der früher untersuchten

<sup>2)</sup> vergl. die Zusammenstellung der in der Literatur beschriebenen Kupfer(II)-doppelchloride in der Dissertation von Gerd Laves, Hamburg, 1930.

Chlorokomplexverbindungen des 3-wertigen Eisens<sup>3)</sup> und des Wismuts<sup>4)</sup> auch hier, beim 2-wertigen Kupfer, die Verbindungen desjenigen Typus am häufigsten auftreten, welcher den Komplex enthält, für den sich auf der Basis der von Remy und Pellens entwickelten Vorstellungen das Maximum der Bildungs-Energie berechnet. Ja, darüber hinaus ordnen sich (gleichfalls in Übereinstimmung mit dem früher Gefundenen) die Verbindungen sogar der sämtlichen einkernigen Typen hinsichtlich ihrer Häufigkeiten in derselben Reihenfolge, wie die berechneten Bildungs-Energien der in ihnen enthaltenen Komplexe.

In Tabelle 2 sind die ungefähren Existenz-Bereiche der verschiedenen Doppelsalze des Kupfer(II)-chlorids mit organisch substituierten Chloriden bei Krystallisation aus wäßriger Lösung, wie sie sich aus unserer Untersuchung ergeben haben, zusammengestellt.

Tabelle 2.

CuCl <sub>2</sub> :AmCl =	Molekulares Verhältnis der Komponenten in den Lösungen			
	1:1	1:2	1:3	1:6
Am = Monomethyl-, -äthyl-, -propyl- und -butyl-ammonium . . .	[Am] <sub>2</sub> [CuCl <sub>4</sub> ]			
Am = Dimethyl-ammonium . . .	[Am][CuCl <sub>3</sub> ]	[Am] <sub>2</sub> [CuCl <sub>4</sub> ]	[Am] <sub>3</sub> [CuCl <sub>5</sub> ]	
Am = Trimethyl-ammonium . . .	[Am][CuCl <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O bzw. [Am][CuCl <sub>3</sub> ]	[Am] <sub>2</sub> [CuCl <sub>4</sub> ]	[Am] <sub>3</sub> [CuCl <sub>5</sub> ]	
Am = Tetramethyl-ammonium . .		[Am] <sub>2</sub> [CuCl <sub>4</sub> ]		

Von den in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen waren folgende bereits bekannt: [CH<sub>3</sub>.NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.CuCl<sub>4</sub>, [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.CuCl<sub>4</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.CuCl<sub>3</sub>, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.CuCl<sub>4</sub>, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.CuCl<sub>5</sub>, [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH]<sub>2</sub>.CuCl<sub>3</sub> und [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH].CuCl<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O<sup>5)</sup>. Die übrigen sind von uns erstmalig hergestellt worden. Erwähnt werden mag, daß aus nicht-wäßrigen Lösungen noch einige weitere, bisher noch nicht beschriebene Verbindungen erhalten wurden, die aus wäßriger Lösung nicht, oder wenigstens nicht rein, erhältlich waren, nämlich die Verbindungen [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH]<sub>3</sub>.Cu<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>.CuCl<sub>4</sub> aus alkoholischer, letztere auch aus Aceton-Lösung. Aus alkohol. Lösung ließen sich ferner die gleichfalls noch nicht beschriebenen Verbindungen [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.CuCl<sub>5</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.NH<sub>2</sub>.CuCl<sub>4</sub> gewinnen.

### Beschreibung der Versuche.

Die Herstellung der Verbindungen erfolgte im allgemeinen aus wäßriger Lösung, da die Untersuchung über ihre Existenz-Bereiche in den wäßrigen Lösungen mit verschiedenen Komponenten-Verhältnissen Aufschluß geben sollte. Manchmal war es jedoch schwierig, aus den wäßrigen Lösungen zur exakten Analyse ausreichende Mengen in reinem Zustand zu erhalten. In diesen Fällen wurden zur Herstellung größerer Mengen zum Zweck der analytischen Untersuchung auch andere Lösungsmittel herangezogen, vor allem Alkohol. Es wurde natürlich stets geprüft, ob die auf diese Weise dargestellten Präparate mit den aus wäßriger Lösung erhaltenen identisch waren.

<sup>3)</sup> H. Remy u. H. J. Rothe, B. **58**, 1565 [1925].

<sup>4)</sup> H. Remy u. L. Pellens, a. a. O.

<sup>5)</sup> H. Topsøe, Dansk Vid. For. **1882**, 17.

Die Herstellung aus wäßriger Lösung geschah in der Weise, daß den zu untersuchenden Verhältnissen entsprechende Gewichtsmengen der Komponenten (organisch substituiertes Ammoniumchlorid und Kupferchlorid, letzteres unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure) getrennt in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und die heißen Lösungen miteinander vereinigt wurden. Nötigenfalls wurde noch auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Bildung einer Krystallhaut eingedampft. Beim Erkalten krystallisierten dann die Doppelsalze aus.

Die Reinheit der benutzten, organisch substituierten Ammoniumchloride wurde durch Bestimmung ihrer Schmelz- bzw. Zersetzungs-Temperaturen nachgeprüft. Die erhaltenen Doppelsalze besaßen meist keine scharfen Schmelzpunkte. Häufig ließ sich deutlich erkennen, daß mit dem Schmelzen eine Zersetzung einherging.

Die analytische Bestimmung des Kupfers erfolgte auf elektrolytischem Wege, und zwar in der Weise, daß das Kupfer zunächst aus ammoniakalischer Lösung abgetrennt, darauf in Salpetersäure wieder aufgelöst und aus der salpetersauren Lösung erneut abgeschieden wurde. Dies geschah deshalb, weil in Gegenwart der organischen Verbindungen sich das Kupfer häufig in nicht ganz reiner Form abschied. Die Bestimmung des Chlors erfolgte gravimetrisch in einer besonderen Einwaage durch Ausfällen mit Silbernitrat. Die Bestimmung der flüchtigen Amine geschah durch Abdestillieren aus mit Alkali übersättigter Lösung und Auffangen in eingestellter, ca.  $n/10$ -Schwefelsäure, deren Überschuß mit  $n/10$ -Kalilauge unter Verwendung von Methylrot als Indikator zurücktitriert wurde. Die Bestimmung des Tetramethyl-ammoniumchlorids erfolgte nach der Methode von Will-Varrentrapp. Die bei den einzelnen Verbindungen angegebenen Analysenwerte beziehen sich stets auf mindestens zwei gesondert dargestellte Präparate.

Kupfer(II)-chlorid und Monomethyl-ammoniumchlorid: Aus wäßriger Lösung krystallisiert sowohl bei einem Mischungs-Verhältnis der Komponenten 1:1 wie 1:6, also auch aus allen Lösungen mit zwischen diesen Werten liegenden Mischungs-Verhältnissen, das Methylammonium-tetrachlorocuproat. Die aus wäßriger Lösung hergestellten Präparate schmolzen (unscharf) bei 247° bzw. 250°. Die Analyse ergab 23,73 bzw. 23,53% Cu. Die Darstellung einer größeren Menge wurde aus alkohol. Lösung vorgenommen, und zwar mit dem Mengen-Verhältnis der Komponenten 1:2. Die Verbindung bildet goldgelbe Blättchen. Sie schmilzt (unscharf) bei 248°.

$[\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_3]_2[\text{CuCl}_4]$ . Ber. Cu 23,59, Cl 52,62,  $[\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_3]$  23,79.  
Gef. „ 23,49, 23,73, „ 52,51, 52,50, „ 23,77, 23,73.

Kupfer(II)-chlorid und Monoäthyl-ammoniumchlorid: Auch diese Salze treten sowohl bei einem Mischungs-Verhältnis 1:1 wie 1:6 zu der Verbindung  $[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_3]_2[\text{CuCl}_4]$  (Äthylammonium-tetrachlorocuproat) zusammen. Gef. 21,49% bzw. 21,45% Cu. Schmp. (unscharf) 249° bzw. 246°. Leichter rein erhältlich ist die Verbindung aus alkohol. Lösung. Sie wurde aus dieser bei dem Mengen-Verhältnis 1:2 der Komponenten dargestellt. Der Schmelz- bzw. Zers.-Pkt. der reinen Verbindung lag bei 249°.

Die Verbindung ist bereits von H. Topsøe dargestellt worden, der sie als dem rhombischen System angehörende, olivgrüne Krystalle beschreibt. Wir erhielten sie in Form goldgelber Blättchen, sowohl bei der Darstellung aus alkohol., wie aus wäßriger Lösung. Im letzteren Falle traten bei langsamer Verdunstung des Wassers allerdings größere Krystalle auf, welche eine grünliche Färbung zeigten.

$[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_3]_2[\text{CuCl}_4]$ . Ber. Cu 21,36, Cl 47,68,  $[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_3]$  30,97.  
Gef. „ 21,24, 21,41, „ 47,68, 47,64, „ 30,93, 31,05.

Kupfer(II)-chlorid und Monopropyl-ammoniumchlorid: Aus wäßrigen Lösungen mit dem Komponenten-Verhältnis 1:1 und 1:6 schied

sich auch hier wieder dieselbe Verbindung, und zwar  $[\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_3]_2[\text{CuCl}_4]$  (Propylammonium-tetrachlorocuproat) ab. Gef. 19.64% bzw. 19.67% Cu. Schmp. (unscharf) 242° bzw. 240°. Die Verbindung bildet goldgelbe Blättchen. Dieselben wurden auch bei einem Mischungs-Verhältnis 2:1 der Komponenten erhalten, und zwar sowohl aus wäßriger, wie aus alkohol. Lösung, aus letzterer auf Zusatz von Äther.

Die Darstellung größerer Mengen zur Analyse wurde wieder aus alkohol. Lösung mit dem Komponenten-Verhältnis 1:2 vorgenommen.

$[\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_3]_2[\text{CuCl}_4]$ . Ber. Cu 19.52, Cl 43.56,  $[\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_3]$  36.92.  
Gef. „ 19.54, 19.56, „ 43.63, 43.58, „ 36.94, 37.02.

Kupfer(II)-chlorid und Monobutyl-ammoniumchlorid: Sowohl aus Lösungen, die Kupfer(II)-chlorid und Butyl-ammoniumchlorid im Mol-verhältnis 1:1, wie aus solchen, die die Salze im Verhältnis 1:6 enthielten, schied sich Butylammonium-tetrachlorocuproat,  $[\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_3]_2[\text{CuCl}_4]$ , ab. Gef. 18.12% bzw. 18.00% Cu. Schmp. gef. 250° bzw. 251°.

Zur Darstellung einer größeren Menge für die Analyse wurde wieder mit den alkohol. Lösungen gearbeitet und zwar mit dem Komponenten-Verhältnis 1:2. Die Verbindung krystallisierte aus dem heißen Gemisch der Lösungen beim Abkühlen in goldgelben Blättchen aus, die nach Abpressen auf Ton und Trocknen im Vakuum bei 100° die der obigen Formel entsprechende Zusammensetzung aufwiesen.

$[\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_3]_2[\text{CuCl}_4]$ . Ber. Cu 17.98, Cl 40.11,  $[\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_3]$  41.91.  
Gef. „ 18.15, 17.90, „ 40.24, 40.26, „ 41.91, 41.97.

Kupfer(II)-chlorid und Dimethyl-ammoniumchlorid: Die drei aus diesen Komponenten erhältlichen Doppelverbindungen, nämlich das Trichloro-, das Tetrachloro- und das Pentachlorocuproat, sind bereits von H. Topsøe dargestellt worden. Daher genügt hier eine Angabe der Analysen-Ergebnisse der von uns aus wäßrigen Lösungen mit dem Komponenten-Verhältnis 1:1 (Präparate 1a und 1b), 1:2 (Präparate 2a und 2b), 1:3 (Präparate 3a und 3b) und 1:6 (Präparat 4) erhaltenen Substanzen.

1a und 1b:  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{CuCl}_3]$ .

Ber. Cu 29.43, Cl 49.25,  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]$  21.33.  
Gef. „ 29.28, 29.57, „ 49.09, 49.33, „ 21.25, 21.24.

2a und 2b:  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{CuCl}_4]$ .

Ber. Cu 21.36, Cl 47.68,  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]$  30.97.  
Gef. „ 21.37, 21.43, „ 47.74, 47.70, „ 31.15, 31.16.

3a und 3b und 4:  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{CuCl}_5]$ .

Ber. Cu 16.77, Cl 46.77,  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]$  36.47.  
Gef. „ 16.81, 16.83, 16.75, „ 46.61, 46.77, „ 36.54, 36.37.

Kupfer(II)-chlorid und Trimethyl-ammoniumchlorid: Aus wäßrigen Lösungen mit dem Mengenverhältnis 1:1, 1:2 und 1:3 der Komponenten wurde die Verbindung  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{CuCl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Trimethylammonium-trichlorocuproat-dihydrat) in hellgrünen Krystallen vom Schmp. 76° erhalten. Bei dem letztgenannten Komponenten-Verhältnis krystallisiert sie allerdings in der Wärme nicht rein. Andererseits wurde die Verbindung in der Kälte auch noch aus einer Lösung mit dem Komponenten-Verhältnis 1:4 erhalten. Beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure im

Vakuum geht sie in die wasser-freie Verbindung über, die hellbraune Farbe besitzt und bei etwa 158° schmilzt.



Ber. Cu 23.89, Cl 39.98,  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]$  22.59,  $\text{H}_2\text{O}$  13.54.  
 Gef. „ 23.89, 23.91, „ 39.85, 39.94. „ 22.54, 22.58, „ 13.68 (Gew.-Verl.).

$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{CuCl}_5]$ . Ber. Cu 27.63, Cl 46.24,  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]$  26.13.  
 Gef. „ 27.77, 27.71, „ 46.32, 46.35, „ 26.05, 26.02.

Aus einer wäßrigen Lösung mit dem Komponenten-Verhältnis 1:4 schied sich nach Eindampfen auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut beim Abkühlen die Verbindung  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_3[\text{CuCl}_5]$  (Trimethylammonium-pentachlorocuproat) in hellorangeblenen Krystallen vom Schmp. 201° ab.

$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_3[\text{CuCl}_5]$ . Ber. Cu 15.09, Cl 42.10,  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]$  42.81.  
 Gef. „ 15.01, 15.08, „ 42.20, 42.12, „ 42.75, 42.75.

Dieselbe Verbindung wurde auch aus der wäßrigen Lösung mit dem Komponenten-Verhältnis 1:6 erhalten. Gef. Schmp. 200–201°, 15.07% Cu. Aus absol.-alkohol. Lösung wurden ferner noch zwei Verbindungen erhalten, von denen die eine aus wäßriger Lösung nicht rein, die andere daraus überhaupt nicht krystallisierte, nämlich das Trimethylammonium-tetrachlorocuproat,  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2[\text{CuCl}_4]$ , feine, hellgelbe Nadeln, Schmp. ca. 198°, und das Trimethylammonium-heptachlorodicuproat,  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_3[\text{Cu}_2\text{Cl}_7]$ , gelbe bis braune Krystallnadeln, Schmp. 140–141°. Die erstgenannte Verbindung wurde aus alkohol. Lösung bei einem Komponenten-Verhältnis 1:3 erhalten, sowie aus Aceton-Lösung bei einem Komponenten-Verhältnis 1:2. Das Heptachloro-dicuproat wurde aus alkohol. Lösungen mit den Komponenten-Verhältnissen 2:1, 1:1 und 2:3 erhalten.

$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2[\text{CuCl}_4]$ . Ber. Cu 19.52, Cl 43.56,  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]$  36.92.  
 I. Gef. „ —, „ 43.29, „ —.  
 II. „ „ 19.61, 19.65, „ 43.60, 43.48, „ 36.75, 36.83.  
 III. „ „ 19.41, „ —, „ —.

(Präparat I war aus wäßriger, II aus Aceton-, III aus alkohol. Lösung dargestellt.)

$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_3[\text{Cu}_2\text{Cl}_7]$ . Ber. Cu 22.88, Cl 44.67,  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]$  32.45.  
 Gef. „ 23.02, 23.03, „ 44.57, 44.67, „ 32.38, 32.28.

Kupfer(II)-chlorid und Tetramethyl-ammoniumchlorid: Aus wäßrigen Lösungen mit den Komponenten-Verhältnissen 1:1 sowohl wie 1:6 und ebenso auch aus alkohol. Lösungen wurde die Verbindung  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{CuCl}_4]$  (Tetramethylammonium-tetrachlorocuproat) in hellgelben Krystallen erhalten.



Ber. Cu 17.98, Cl 40.11,  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]$  41.91.  
 Gef. „ 18.08, 17.83, 18.12, 18.06, „ 40.10, 40.13, „ 41.76, 41.79.

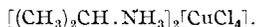
Kupfer(II)-chlorid und Isopropyl-ammoniumchlorid: Aus einer alkohol. Lösung, die 4.7 g wasser-freies Kupferchlorid und 2.1 g Isopropyl-ammoniumchlorid in 30 ccm absol. Alkohol gelöst, also die Komponenten ungefähr in dem Molverhältnis 2:1 enthielt, fiel durch Äther Isopropylammonium-trichlorocuproat in kleinen, dunkelbraunen Kry-

stallen aus, die oberhalb  $60^{\circ}$  rostbraun wurden und bei etwa  $190^{\circ}$ , anscheinend unt. Zers., zu einer fast schwarzen Flüssigkeit schmolzen.



Ber. Cu 27.63, Cl 46.24,  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH.NH}_3]$  26.13.  
 Gef. „ 27.79, 27.77, „ 46.29, 46.36, „ 26.11, 26.08.

Aus einer alkohol. Lösung mit dem Mengen-Verhältnis 1:2 der Komponenten wurden durch Äther hellgelblichgrüne Krystalle erhalten, die oberhalb  $55-60^{\circ}$  dunkelgelb wurden und bei ca.  $154^{\circ}$  schmolzen. Es handelt sich um das Isopropylammonium-tetrachlorocuproat.



Ber. Cu 19.52, Cl 43.56,  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH.NH}_3]$  36.92.  
 Gef. „ 19.69, 19.44, „ 43.42, 43.47, „ 37.93, 37.11.

Bei dem Mengen-Verhältnis 1:1 der Komponenten wurde aus der alkohol. Lösung durch Äther-Zusatz ein Gemisch der beiden vorstehend beschriebenen Verbindungen erhalten. Da die beiden Isopropylammoniumdoppelsalze des Kupfer(II)-chlorides sich als ungemein hygroskopisch erwiesen, wurde von Versuchen, sie auch aus wäßrigen Lösungen darzustellen, abgesehen.

## 80. Richard Kuhn und Hans Brockmann: $\gamma$ -Carotin (Über das Vitamin des Wachstums, IV. Mittel.).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]  
 (Eingegangen am 30. Januar 1933.)

Unterwirft man das in üblicher Weise dargestellte Carotin der chromatographischen Analyse an Aluminiumoxyd, wie sie zur Isolierung des  $\alpha$ -Carotins beschrieben wurde<sup>1)</sup>, so beobachtet man, daß etwas Farbstoff noch leichter adsorbiert wird als  $\beta$ -Carotin. Der in der obersten Zone des Chromatogramms festgehaltene Farbstoff wurde durch Wiederholung der Adsorption und anschließende Krystallisationen aus Benzol-Methanol in chromatographisch einheitlichem, schön krystallisiertem Zustand (Fig. 1) erhalten und  $\gamma$ -Carotin benannt<sup>2)</sup>. Die Isolierung dieses Kohlenwasserstoffs aus einem Gemisch mit der 1000-fachen Menge isomerer Farbstoffe gibt ein Bild von der Leistungsfähigkeit der chromatographischen Methoden. Die durchschnittliche Zusammensetzung der untersuchten Carotin-Präparate ist — von Farbstoffen, die noch nicht in reiner Form vorliegen, abgesehen — durch folgende annähernde Zahlen auszudrücken:

15%  $\alpha$ -Carotin, 85%  $\beta$ -Carotin, 0.1%  $\gamma$ -Carotin.

$\gamma$ -Carotin liefert bei der Elementaranalyse wie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carotin auf  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$  stimmende Werte. Im Gegensatz zu  $\alpha$ -Carotin und in Übereinstimmung mit  $\beta$ -Carotin läßt es kein optisches Drehungsvermögen erkennen. Von den bekannten Carotinen unterscheidet es sich vor allem dadurch, daß es bei der katalytischen Hydrierung nicht 11, sondern 12 Mole Wasserstoff aufnimmt, also nur 1 Kohlenstoffring enthält, und daß es beim Abbau mit Ozon Aceton (0.85 Mole) liefert. Hierin und in einer Reihe weiterer Eigenschaften, nämlich im Schmp., in der Lage der Absorp-

<sup>1)</sup> R. Kuhn u. E. Lederer, B. 64, 1349 [1931].

<sup>2)</sup> R. Kuhn u. H. Brockmann, Naturwiss. 21, 44 [1932/33].