

einer Lösung (entstanden durch Zugabe von 25 ccm Wasser zu 75 ccm Eisessig) und erwärmte das Ganze im Wasserbade von 58°. Nach einiger Zeit überzeugte man sich, ob eine Probe der Lösung in der Kälte nach Zugabe von Wasser nur farblose Nadeln abschied. War dies nicht der Fall, so mußte man weiter erwärmen; die ganze Dauer der Hydrolyse soll jedoch 45 Min. nicht überschreiten, da sonst durch zuweitgehende Hydrolyse die Ausbeute an VII vermindert wird.

Wenn die Probe, wie oben beschrieben, in der Kälte nach Zugabe von Wasser nur farblose Nadeln lieferte, ließ man die gesamte Lösung erkalten, filtrierte, wenn nötig, und versetzte mit viel Wasser; nach etwa 30 Min. wurde die feste Phase (farblose Nadeln) abfiltriert. Die Reinigung der Substanz geschah durch Sublimation in einem Riiber-Apparat bei 14 mm Hg und bei einer Badtemperatur von 85°. Die so erhaltenen Nadeln des 4.4-Dichlor-[1.3-dithia-cyclobutanons-(2)] sind leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Eisessig, und Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser. Die Verbindung zeichnet sich durch große Krystallisations-Fähigkeit aus.

5.017 mg Sbst.: 2.485 mg CO<sub>2</sub>. — 8.581 mg Sbst.: 14.239 mg AgCl. — 10.590 mg Sbst.: 28.523 mg BaSO<sub>4</sub>. — 0.2068 g Sbst. in 23.274 g Benzol: Δ = 0.269<sup>0</sup>.

C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O. Ber. C 13.71, Cl 40.52, S 36.63, M.-G. 175.0.

Gef. „ 13.52, „ 41.04, „ 36.96, „ 168.5.

### 119. H. Remy und G. Laves: Über Chlorokomplexsalze des einwertigen Kupfers.

[Aus d. Chem. Staats-Institut, Hamburg, Universität.]  
(Eingegangen am 9. März 1933.)

Während beim zweiwertigen Kupfer die vorzugsweise Bildung von Chlorokomplexsalzen mit der Koordinationszahl vier nach der Theorie<sup>1)</sup> zu erwarten ist und tatsächlich auch erfolgt, wie in der vorausgehenden Arbeit<sup>2)</sup> gezeigt wurde, ist beim einwertigen Kupfer die vorzugsweise Bildung von Chlorokomplexen mit den Koordinationszahlen zwei und drei, ganz besonders von solchen mit der Koordinationszahl zwei, zu erwarten. Auch diese auf Grund der von Remy und Pellens entwickelten Vorstellungen mögliche Voraussage haben wir durch eine systematische Untersuchung über die Existenz-Bereiche von Doppelsalzen des Kupfer(I)-chlorids mit organisch substituierten Ammoniumchloriden geprüft. Zur Ergänzung wurde wieder eine Statistik der bisher in der Literatur beschriebenen Doppelchloride des einwertigen Kupfers herangezogen.

Wie die Tabelle 1 zeigt, entspricht, ebenso wie in allen früher von uns untersuchten Fällen, dem Maximum der Bildungs-Energie, das sich aus der Theorie ergibt, das Maximum der Häufigkeit des Vorkommens der betreffenden Komplexe in Form von Verbindungen.

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

<sup>2)</sup> B. **66**, 401 [1933].

Tabelle 1: Berechnete Bildungs-Energien von Kupfer(I)-chlorokomplexen und Häufigkeit des Auftretens der diese Komplexe enthaltenden Verbindungen.

Radius des Cu<sup>+</sup>-Ions = 1.00 Å, Radius des Cl<sup>-</sup>-Ions = 1.81 Å.

Verbindung bzw. Komplex-Ion .	CuCl	[CuCl <sub>2</sub> ]'	[CuCl <sub>3</sub> ]''	[CuCl <sub>4</sub> ]'''	[CuCl <sub>5</sub> ]''''	[CuCl <sub>6</sub> ]'''''
Bildungs-Energie in Erg . . . . .	0.36	<b>0.53</b>	0.45	0.12	-0.52	-2.13 × e <sup>2</sup> × 10 <sup>8</sup>
Prozentuale Häufigkeit, aus d. systemat. Untersuchung der Existenz - Bereiche erschlossen . . . . .	9	<b>31</b>	31	0	0	0
Prozentuale Häufigkeit, statistisch aus d. Literatur - Daten erschlossen . . . . .	20—21	<b>52—43</b>	24—31	4—5	0	0

Am ausgeprägtesten ist die Übereinstimmung beim Vergleich der statistisch aus den Literatur-Daten erschlossenen prozentualen Häufigkeiten mit den berechneten Bildungs-Energien. Dies dürfte dadurch bedingt sein, daß die statistische Auswertung aus Literatur-Daten sich auf 21—23<sup>3)</sup> verschiedene Verbindungen erstreckte<sup>4)</sup>, während die systematische Untersuchung wegen der experimentellen Schwierigkeiten der Darstellung, die durch die Schwerlöslichkeit des Kupfer(I)-chlorids und die zum Teil überaus große Löslichkeit und Hygroskopizität der Doppelsalze bedingt waren, auf die Doppelsalze mit vier organisch substituierten Ammoniumchloriden beschränkt wurde.

Die Ergebnisse der durch eine systematische Untersuchung über die Doppelsalze des Kupfer(I)-chlorids mit den Chloriden des Mono-, des Di-, des Tri- und des Tetramethyl-ammoniums von uns festgestellten ungefähren Existenz-Bereiche sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Ungefähre Existenzbereiche der Doppelsalze des Kupfer(I)-chlorids mit organisch substituierten Ammoniumchloriden bei Krystallisation aus alkohol. Lösung.

CuCl: Am =	Molekulares Verhältnis der Komponenten in den Lösungen			
	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 6
Am = Monomethylammonium . . . . .	Am [CuCl <sub>2</sub> ]	Am <sub>2</sub> [CuCl <sub>3</sub> ]	Am <sub>2</sub> [CuCl <sub>3</sub> ]	AmCl
Am = Dimethylammonium	Am [Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ]	Am [CuCl <sub>2</sub> ]	Am [CuCl <sub>2</sub> ]	Gemische von Am [CuCl <sub>2</sub> ] (?) mit AmCl
Am = Trimethylammonium . . . . .	Am [Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ]	Am <sub>2</sub> [CuCl <sub>3</sub> ]	Am <sub>2</sub> [CuCl <sub>3</sub> ]	AmCl
Am = Tetramethylammonium . . . . .	Am [Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ]	Gemische unbekannter Zusammensetzung		Am <sub>2</sub> [CuCl <sub>3</sub> ]

<sup>3)</sup> Die Existenz von zwei der Verbindungen ist unsicher.

<sup>4)</sup> Die Verbindungen nebst Literatur-Belegen finden sich in der Dissertation von G. Laves (Hamburg, 1930) verzeichnet.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, erhielten wir in mehreren Fällen Verbindungen des Typus  $\text{Am}[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ . Bei der Berechnung der Häufigkeit wurden diese Fälle in der Weise mitberücksichtigt, daß so gerechnet wurde, als wenn statt der zweikernigen Verbindung  $\text{Am}[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$  ein Gemisch der beiden einkernigen Verbindungen  $\text{Am}[\text{CuCl}_2]$  und  $\text{CuCl}$  aufgetreten wäre. Die Berechtigung dazu ergibt sich daraus, daß die halbe Bildungs-Energie für das Ion  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]'$  zwischen den Bildungs-Energien für  $\text{CuCl}$  und für  $[\text{CuCl}_2]'$  liegt<sup>5)</sup>. In entsprechender Weise wurden die mehrkernigen Komplexverbindungen bei der statistischen Auswertung des Literatur-Materials in Rechnung gestellt, d. h., es wurde so gerechnet, als wenn die einkernigen Bestandteile, aus denen man sich die mehrkernigen Komplexe zusammengesetzt denken kann, im Gemisch miteinander aufgetreten wären; jedoch wurde in diesen Fällen den Häufigkeits-Zahlen nur das halbe Gewicht beigelegt<sup>6)</sup>.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Möglichkeit, auf die relative Häufigkeit von Komplexen mit bestimmten Koordinationszahlen aus den auf der Basis der Kosselschen Theorie berechneten Bildungs-Energien zu schließen, im Einklang mit den Ergebnissen früherer Arbeiten des einen von uns<sup>7)</sup> durch die vorliegende Untersuchung über Chlorokomplexsalze des einwertigen Kupfers aufs neue bestätigt werden konnte.

### Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung der Kupfer(I)-doppelchloride wurde im allgemeinen aus alkohol. Lösung vorgenommen, da sich zeigte, daß die aus wäßriger Lösung erhaltenen Verbindungen beim Zutritt von Luft-Sauerstoff im feuchten Zustande außerordentlich leicht Oxydation erlitten. Aber auch bei der Darstellung aus alkohol. Lösung mußte Luft-Zutritt nach Möglichkeit ausgeschaltet werden. Daher wurde die Darstellung in einem Rundkolben vorgenommen, der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen war, durch dessen eine Öffnung ein mit Hahn versehenes Ableitungsrohr für Kohlendioxyd und durch dessen andere Öffnung das Rohr eines graduierten Tropftrichters durchgeführt war, das mit einem Dreiweghahn nach Schmidt ausgestattet war, der je nach seiner Stellung das Zutropfen von Lösung oder das Einleiten von Kohlendioxyd gestattete. In den Kolben wurden zunächst die trocknen Ausgangsmaterialien gebracht (unter Zutügen eines spiralig aufgerollten Blechstreifens aus Elektrolyt-Kupfer), dann die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt, darauf das Lösungsmittel (chlorwasserstoff-haltiger Alkohol) aus dem Tropftrichter zufließen gelassen und, während ein langsamer Kohlendioxyd-Strom den Apparat passierte, bis zur vollständigen Auflösung erwärmt. Die nach dem Abkühlen auskristallisierten Verbindungen wurden unter Überleiten von Kohlendioxyd in einem Porzellan-Filtriertiegel abfiltriert und dann schnell in einen vorher mit

<sup>5)</sup> Unter der Annahme, daß bei dem Komplex-Ion  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]'$  die beiden Kupfer-Ionen die Spitzen einer trigonalen Bipyramide bilden, ergibt sich die Bildungs-Energie desselben zu  $2 \times 0,515 \times e^2 \times 10^8$  Erg; unter der Annahme, daß die fünf Ionen auf einer Geraden liegen, erhält man  $2 \times 0,519 \times e^2 \times 10^8$  Erg.

<sup>6)</sup> Legt man ihnen das volle Gewicht bei, so tritt das Maximum für den Komplex mit der Koordinationszahl 2 noch stärker in Erscheinung. Auch wenn man die mehrkernigen Komplexe bei der statistischen Auswertung des Literatur-Materials überhaupt nicht mitberücksichtigt, tritt das Maximum in Erscheinung; denn unter den 11—13, in der bisherigen Literatur beschriebenen einkernigen Chlorocupraaten finden sich 5—7 vom Typus  $\text{M}^I[\text{CuCl}_2]$ , 5 vom Typus  $\text{M}^I_2[\text{CuCl}_3]$  und nur eines vom Typus  $\text{M}^I_3[\text{CuCl}_4]$ .

<sup>7)</sup> H. Remy u. H.-J. Rothe, B. 58, 1565 [1925]; H. Remy u. L. Pellens, B. 61, 862 [1928]; H. Remy u. G. Laves, B. 66, 401 [1933].

Kohlendioxyd gefüllten Exsiccator gebracht, der alsdann evakuiert wurde. Als Trockenmittel enthielt der Exsiccator konz. Schwefelsäure und zur Absorption der von den Substanzen abgegebenen Chlorwasserstoff-Dämpfe ein Schälchen mit Kaliumcarbonat. Auch nach dem Trocknen erwiesen sich die Substanzen als sehr luft-empfindlich. Ihre Neigung, sich zu oxydieren, war wesentlich größer als die des reinen Kupfer(I)-chlorids.

Jede Verbindung wurde mehrfach dargestellt. Die analytische Bestimmung der Bestandteile erfolgte in gleicher Weise, wie in der vorhergehenden Arbeit beschrieben.

Kupfer(I)-chlorid und Monomethyl-ammoniumchlorid: Bei einem Mischungs-Verhältnis der Bestandteile 1:1 wurde die Verbindung Monomethylammonium-dichlorocupraat erhalten.

Z. B. wurden 1.65 g Kupfer(I)-chlorid und 1.13 g Methyl-ammoniumchlorid in 15 ccm absol. Alkohol und 1½ ccm 25-proz. Salzsäure bei Siedehitze gelöst. Nach Einstellen in ein Eis-Kochsalz-Gemisch schieden sich fast weiße, jedoch etwas graustichige Kryställchen ab, die in einem Porzellan-Filtertiegel abgesogen und mit wenig absol. Alkohol, dem etwas rauchende Salzsäure (spez. Gew. 1.19) zugesetzt war, gespült und mit Äther nachgewaschen wurden. Nach dem Trocknen im Vakuum zeigten die Krystalle einen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt von 87—90° (unscharf).



Ber. Cu	38.17,	Cl	42.58,	$[\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2]$	19.25.
Gef. „	38.81, 38.82, 38.86,	„	42.62, 42.55,	„	18.48.

Wie die Analyse zeigt, war die Verbindung etwas durch beigemengtes Kupfer(I)-chlorid verunreinigt. Daß es sich aber nicht lediglich um ein Gemisch von Kupfer(I)-chlorid und Monomethylammonium-trichlorocupraat handelte, geht daraus hervor, daß die Zusammensetzung bei wiederholter Darstellung, z. Tl. unter veränderten Versuchs-Bedingungen, konstant blieb. (Die Analysenwerte beziehen sich auf fünf verschiedene Präparate.)

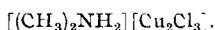
Aus wäßrig-salzsaurer Lösung war die Verbindung nicht erhältlich; es schied sich daraus nach Abkühlen unverändertes Kupfer(I)-chlorid ab. Bei den Mischungs-Verhältnissen der Bestandteile 1:2 und 1:3 schied sich sowohl aus wäßrig-salzsaurer, als aus alkohol. Lösung Monomethylammonium-trichlorocupraat in silbergrauen Blättchen vom Schmp. 89—90° ab.



Ber. Cu	27.16,	Cl	45.45,	$[\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2]$	27.39.
Gef. „	27.27, 27.23, „	45.40, 45.44,	„	27.51, 27.28.	

Aus wäßrig-salzsaurer Lösungen, welche die Bestandteile im Verhältnis 1:6 enthielten, krystallisierte Methyl-ammoniumchlorid aus.

Kupfer(I)-chlorid und Dimethyl-ammoniumchlorid: Bei einem Mischungs-Verhältnis 1:1 schied sich sowohl aus wäßrig-salzsaurer (I), als aus alkohol. Lösung (II) Dimethylammonium-trichlorodicupraat ab: dünne, weiße Nadeln, die bei 129—130° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen.



Ber. Cu	45.48,	Cl	38.05,	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]$	16.48.
Gef. " (I)	45.65, (II) 45.62, 45.63,	„ (I)	38.17, (II) 38.03, 38.01,	„	(II) 16.38, 16.62.

Aus alkohol. Lösungen mit den Mischungs-Verhältnissen 1:2 (I) und 1:3 (II) der Bestandteile schied sich Dimethylammonium-dichlorocupraat in feinen, weißen Nadelchen ab.



Ber. Cu	35.21,	Cl	39.28,	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]$	25.52.
Gef. „ (I)	35.06, 35.16, (II) 35.02, „ (I)	39.14, 39.27, (II) 39.26,	„	(I)	25.50, 25.41.

Die Verbindung färbt sich beim Erhitzen schon vor dem Schmelzen, das etwa zwischen 80—87° eintritt, braunschwarz. Auch beim Liegen an der Luft erfolgt alsbald Bräunung. Wegen der starken Tendenz, sich zu oxydieren, und der großen Löslichkeit der Verbindung wurde auf die Darstellung aus wäßriger Lösung verzichtet.

Bei einem Verhältnis der Bestandteile 1:6 wurden aus alkohol. Lösungen Gemische von Kupfer(I)-komplexsalz mit überschüssigem Dimethylammoniumchlorid erhalten, wie aus der schwankenden Zusammensetzung der Produkte (die mikroskopische Untersuchung war infolge des starken Oxydations-Bestrebens und der Hygroskopizität mit Schwierigkeiten verbunden) hervorging. Welches Komplexsalz zugleich mit dem Dimethylammoniumchlorid auskristallisierte, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Vermutlich handelte es sich um das aus den kupferchlorür-reicheren Lösungen sich ausscheidende Dichlorosalz. In einem Falle wurde nach längerem Auswaschen ein in seiner Zusammensetzung dem Dichlorocupraat entsprechender Rückstand erhalten (Gef. 34.75 % Cu).

Kupfer(I)-chlorid und Trimethylammoniumchlorid: Bei einem Mischungs-Verhältnis 1:1 der Bestandteile wurde aus alkohol. Lösung Trimethylammonium-trichlorodicupraat in feinen, weißen Nadeln erhalten, die sich bei 100° unter geringer Sinterung dunkel färbten, aber erst bei ca. 145° völlig geschmolzen waren.



Ber. Cu	43.30,	Cl	36.23,	$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]$	20.47.
Gef. „	43.36, 43.32, „	36.31, 36.26,	„	20.38, 20.55.	

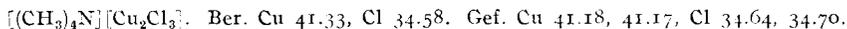
Aus alkohol. Lösungen mit den Mengen-Verhältnissen 1:2 (I) und 1:3 (II) der Komponenten schied sich Trimethylammonium-trichlorocupraat in weißen, sehr hygroskopischen und äußerst luft-empfindlichen Krystallen ab.



Ber. Cu	21.91,	Cl	36.67,	$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]$	41.43.
Gef. „ (I)	22.10, (II) 22.07, 21.95, „ (II)	36.48, 36.76,	„	(II)	41.31, 41.46.

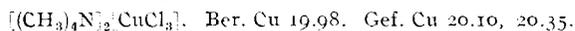
Bei einem Mischungs-Verhältnis 1:6 der Bestandteile fiel aus alkohol. Lösung reines Trimethylammoniumchlorid aus.

Kupfer(I)-chlorid und Tetramethylammoniumchlorid: Aus der alkohol. Lösung mit einem Mischungs-Verhältnis 1:1 der Bestandteile schied sich Tetramethylammonium-trichlorodicupraat in feinen, weißen Nadelchen ab, die sich beim Erhitzen auf etwa 200° dunkelbraun färbten und bei 230° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmolzen. Auch bei Luft-Zutritt erfolgte Braunfärbung infolge Oxydation.



Aus alkohol. Lösungen mit den Mengen-Verhältnissen 1:2 und 1:3 der Bestandteile waren keine reinen Verbindungen erhältlich, sondern es

schieden sich, wie aus der schwankenden Zusammensetzung der Präparate hervorging, Gemische aus, vermutlich Gemische des Trichloro-dicupraats, das sich bei dem Mengen-Verhältnis 1:1 bildet, mit dem Tetramethylammonium-trichlorocupraat, das aus Lösungen mit dem Mengen-Verhältnis 1:6 sich abscheidet. Das letztgenannte Salz schmilzt, nach vorherigem Sintern, bei 112–115<sup>0</sup> zu einer braunen Flüssigkeit.



## 120. Richard Kuhn, Paul György und Theodor Wagner-Jauregg: Über Ovoclavin, den Farbstoff des Eiklars.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg u. aus d. Kinder-Klinik d. Universität Heidelberg.]  
(Eingegangen am 20. März 1933.)

Isolierung: Die schwach gelbliche Färbung des Eiklars ist bedingt durch einen Farbstoff, der als Ovoclavin bezeichnet worden ist<sup>1)</sup>. Der Farbstoff läßt sich dem frisch geschlagenen Eiklar durch Methanol entziehen und auf diese Weise auch aus käuflichem getrockneten Eier-Albumin, frei von dem außerordentlichen Überschuß an Proteinen, in Lösung bringen.

Aus den gelben, grün fluoreszierenden Methanol-Auszügen wird der Farbstoff nach Ansäuern durch Fullererde adsorbiert und das Adsorbat durch verd. Pyridin eluiert. Man wiederholt die Adsorption an Fullererde in neutraler Lösung. Zur weiteren Reinigung wird der Farbstoff durch Silbernitrat gefällt und das braunrote Silbersalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus 2-n. Essigsäure krystallisiert das Ovoclavin in schön ausgebildeten, schmalen Nadeln, die nahezu gerade Auslöschung zeigen und mitunter büschelig verwachsen oder auch zu Drusen vereinigt sind. Die Farbe der Präparate ist orange, derjenigen des Diphenyl-dekapentaens sehr ähnlich. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen findet von etwa 240<sup>0</sup> an Dunkelfärbung statt. Bei 265<sup>0</sup> (Berl-Block) zersetzt sich der Farbstoff unter Gasentwicklung. In Chloroform und Äther ist Ovoclavin bei jedem p<sub>H</sub> unlöslich. Aus konz. wäßriger Lösung läßt es sich durch Butyl- oder Amylalkohol und Cyclohexanol ausschütteln. Farbstoff-Präparate aus Hefe, Herz und Leber verhalten sich gleichartig. Das Verteilungsverhältnis liegt in jedem Fall sehr zugunsten der wäßrigen Lösung.

30 kg getrocknetes Eier-Albumin, entsprechend etwa 10000 Eiern, enthalten mindestens 180 mg Farbstoff (colorimetrisch bestimmt nach der ersten Adsorption an Fullererde). Daraus sind 30 mg 3-mal umkrystallisiertes Ovoclavin erhältlich.

Zusammensetzung: Ovoclavin enthält weder Schwefel noch Phosphor. Die für C, H und N gefundenen Werte stimmen für Präparate verschiedener Darstellungen noch nicht genau überein. Sie sind annähernd mit der Formel C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vereinbar. Unter der Annahme, daß bei der gelinden katalytischen Hydrierung mit Palladium (s. u.) 1 Mol. Wasserstoff verbraucht wird, müssen jedoch 4 Stickstoffatome im Molekül vorhanden sein. Danach kämen die Formeln C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> und ähnliche in Betracht.

<sup>1)</sup> R. Kuhn, P. György u. Th. Wagner-Jauregg, B. **66**, 317 [1933]. — Ähnliche Farbstoffe aus Molke haben gleichzeitig Ph. Ellinger u. W. Koschara, B. **66**, 315 [1933], unter dem Namen „Jyochrome“ beschrieben.