

Der reine Stoff löste sich in warmem Methanol ziemlich schnell zum Äther: Prismen, Schmp. gegen 320° .

Das Filtrat der 0.3 g wurde zuletzt im Exsiccator eingeengt. 0.15 g Drusen, derber Krystalle. Man löste sie ebenso um zu flachen, klaren, farblosen Prismen. Im Vak.-Röhrchen Verfärbung, Sintern und dunkles Harz gegen $310-315^{\circ}$ (Linström-Block).

Verlust bei $100^{\circ}/15$ mm 0.8% , 5.9% .

$C_{22}H_{24}O_3N_2$ (364). Ber. C 72.5, H 6.6, OCH_3 8.5. Gef. C 72.1, H 6.7, OCH_3 8.4.

122. Heinrich Remy und Franz Meyer: Über Doppelchloride des Nickels*).

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Hansische Universität.]

(Eingegangen am 28. August 1944.)

In einer Reihe von Untersuchungen¹⁾ wurde von H. Remy und Mitarbeitern gezeigt, daß sich die Zusammensetzung der Koordinationsverbindungen, die von gewissen Stoffen gebildet werden, von der Basis der Kosselschen Theorie aus vorausberechnen läßt in dem Sinne, daß, wenn eine Reihe von Koordinationsverbindungen mit verschiedenem Mengenverhältnis der Komponenten gebildet wird, das Häufigkeitsverhältnis der einzelnen Typen den Zahlenverhältnissen entspricht, die man für die Bildungsenergien der einzelnen Komplextypen unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen erhält. Insbesondere gilt dies für die Bildung von Halogenokomplexen, wie an den Beispielen von Fluoro- und Chloroverbindungen des Aluminiums, des Eisens (III), des Wismuts (III), des Kupfers (I) und des Kupfers (II) gezeigt wurde. Beispielsweise ergab sich im Falle der Kupfer (II)-Chloroverbindungen, daß hier am häufigsten Tetrachloroverbindungen auftreten, daß daneben aber in geringer Anzahl auch Trichloro- und Pentachloroverbindungen gebildet werden im Einklang mit der Theorie, die für den Komplex $[CuCl_4]^{-2}$ ein Maximum der Bildungsenergie aus den Ionen Cu^{+2} und Cl^{-1} ergibt, während man für die Komplexe $[CuCl_3]^{-1}$ und $[CuCl_5]^{-3}$ niedrigere Werte der Bildungsenergie erhält, die aber gleichfalls positive Beträge haben.

Es war von Interesse, diese Untersuchungen auf die Chlorokomplexsalze des Nickels (II) auszudehnen. Da nach den früher von H. Remy und Mitarbeitern entwickelten Anschauungen für die Bildung von Halogenokomplexen bestimmter Zusammensetzung in erster Linie das Radienverhältnis und die Ladungen von Anion und Kation bestimmend sind und der Ionenradius des Nickels (II) von dem des Kupfers (II) nur wenig abweicht, so könnte man zunächst erwarten, bei einer Untersuchung von Chlorokomplexverbindungen des Nickels (II) ganz entsprechende Verhältnisse wie bei den Chloroverbindungen des Kupfers (II) aufzufinden.

*) Paul Rabe zu seinem 75. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ H. Remy u. H. J. Rothe, B. 58, 1565 [1925]; Journ. prakt. Chem. [2] 114, 137 [1926]; H. Remy u. L. Pellens, B. 61, 862 [1928]; H. Remy u. G. Laves, B. 66, 401 u. 571 [1933]; H. Remy u. H. Busch, B. 66, 961 [1933].

Andererseits weist jedoch das Nickel (II) gegenüber dem Kupfer (II) bemerkenswerte Unterschiede auf. Beispielsweise liegen Hinweise darauf vor, daß „Durchdringungskomplexe“ des Nickels mit 4 Liganden planare Konfiguration aufweisen, was beim Kupfer, soweit bekannt, niemals der Fall ist. Auf Durchdringungskomplexe sind die von der Kosselschen Theorie ausgehenden Anschauungen von H. Remy und Mitarbeitern nicht anwendbar; aber auch, wenn es sich bei den Chlorokomplexen des Nickels um gewöhnliche Komplexe und nicht um „Durchdringungskomplexe“ im Sinne von W. Biltz handelt, so mußte doch im Falle des Nickels (II) mit einem von dem des Kupfers (II) abweichenden Verhalten gerechnet werden. In der Tat ergab die vorliegende Untersuchung, daß das Nickel (II) sich hinsichtlich der Bildung von Doppelchloriden bzw. Chlorokomplexsalzen ganz anders als das Kupfer (II) verhält. Während dieses vorzugsweise Tetra chlorokomplexe bildet, wurden beim Nickel (II) Doppelsalze mit einer den Tetra chlorokomplexsalzen entsprechenden stöchiometrischen Zusammensetzung, also von der allgemeinen Formel $2 M^I Cl, NiCl_2$, überhaupt nicht aufgefunden, sondern lediglich Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $M^I Cl, NiCl_2$.

Untersucht wurde die Befähigung des Nickelchlorids zur Bildung von Doppelsalzen mit Cäsium-, Rubidium- und Ammoniumchlorid sowie mit verschiedenen organisch substituierten Ammoniumchloriden (Mono-, Di-, Tri-, Tetramethylammoniumchlorid, Äthyl-, Propyl- und Butylammoniumchlorid). Trotz weitgehender Variation der Mengenverhältnisse der Bestandteile in den Lösungen und z. Tl. auch Abänderung der sonstigen Versuchsbedingungen wurde stets nur ein Typus von Doppelsalzen erhalten, nämlich solche der Zusammensetzung $M^I Cl, NiCl_2$. Im allgemeinen krystallisierten dieselben wasserfrei bzw. aus alkohol. Lösung alkoholfrei. Nur das Doppelsalz mit Trimethylammoniumchlorid wurde aus wäßriger Lösung als leicht zu entwässerndes Dihydrat, aus alkoholischer Lösung, je nach den Versuchsbedingungen, alkoholfrei oder mit einer Molekel Alkohol erhalten. Ferner krystallisierte das Ammoniumdoppelsalz $NH_4 Cl, NiCl_2$ für gewöhnlich mit $6 H_2O$, konnte aber aus stark HCl-haltigen wäßrigen Lösungen auch wasserfrei erhalten werden.

Das krystallwasserhaltige Doppelsalz $NH_4 Cl, NiCl_2 + 6 H_2O$ ist schon von zahlreichen Forschern dargestellt worden²⁾. Wasserfrei erhielt es O. Hautz³⁾ durch vorsichtiges Erhitzen des Dihydrats. Dagegen war die Abscheidung der wasserfreien Verbindung aus (salzsäurehaltigen) wäßrigen Lösungen bisher noch nicht beobachtet worden.

Über die Bildung der Verbindung $CsCl, NiCl_2$ haben bereits G. F. Campbell und H. L. Wells berichtet⁴⁾. Die übrigen unten beschriebenen Verbindungen sind erstmalig von uns dargestellt worden⁵⁾.

Im Schrifttum finden sich einige Angaben über Doppelsalze des $NiCl_2$ mit anderen Chloriden von angeblich anderer Zusammensetzung als $M^I Cl, NiCl_2$. Jedoch sind diese Angaben fast alle zweifelhaft, z. Tl. nur unvollständig, z. Tl. gar nicht durch Analysendaten belegt. Soweit sie von uns nachgeprüft wurden (vergl. Versuchsteil), konnten sie nicht bestätigt werden. Lediglich durch H. Benrath (Ztschr. anorg.

²⁾ Erstmals wurde es von R. Tuppatti (Ann. Chim. Phys. 78, 169 [1811]) dargestellt. Über das System $NH_4 Cl - NiCl_2 - H_2O$ vergl. O. Lehmann, Ztschr. Kristallogr. 8, 437 [1884]; H. W. Foote, Journ. Amer. chem. Soc. 34, 880 [1912]; F. W. J. Clendinnen, Journ. chem. Soc. London 121, 801 [1922]; A. Ch. D. Rivett u. F. W. J. Clendinnen, Journ. chem. Soc. London 123, 1634 [1923].

³⁾ A. 66, 283 [1848].

⁴⁾ G. F. Campbell u. H. L. Wells, Amer. Journ. Science [3] 48, 418 [1894]; Ztschr. anorg. Chem. 8, 128 [1895]

Chem. 205, 417 [1932]) ist die Existenz von zwei Doppelsalzen mit abweichender Zusammensetzung sichergestellt worden, nämlich $4\text{LiCl}, \text{NiCl}_2, 1\text{OH}_2\text{O}$ und $2\text{LiCl}, \text{NiCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$. Im Gegensatz zu der Verbindung $\text{LiCl}, \text{NiCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ lassen sich diese jedoch nicht von der Mutterlauge trennen.

Es steht nach unseren Untersuchungen außer Zweifel, daß das Nickelchlorid in ganz ausgesprochenem Maße den Typus $\text{MCl}, \text{NiCl}_2$ bei der Bildung von Doppelchloriden bevorzugt. Die ausgesprochene Bevorzugung dieses Typus verlangt nach einer Erklärung. Möglicherweise ist sie darin zu suchen, daß das Nickel(II)-Ion sich mit 6 Chlor-Ionen zu umgeben sucht. Da für die Bildung des Komplexes $[\text{NiCl}_6]^{-4}$ aus NiCl_2 und 4Cl^{-1} sich ebenso wie für die des Komplexes $[\text{CuCl}_6]^{-4}$ aus CuCl_2 und 4Cl^{-1} eine negative Bildungsenergie ergibt⁵⁾, ist dies nur möglich, wenn die einzelnen Ni^{+2} -Ionen mit ihren Nachbarn Cl^{-1} -Ionen gemeinsam haben, d. h. wenn ein sogenanntes „Wabengitter“⁶⁾ gebildet wird, wie es zum Beispiel im Perowskit vorliegt, in dem die sämtlichen Radikal-Ionen des Gitters dadurch miteinander verbunden sind, daß sie „einen einzigen komplexen Krystallbaustein bilden, der sich sozusagen schwammartig als Gerüst durch den ganzen makroskopischen Krystall erstreckt, und in dessen Lücken die Ionen anderer Art eingefügt sind“ (V. M. Goldschmidt). Bei der Verbindung KF, NiF_2 ist durch röntgenometrische Strukturbestimmung⁷⁾ das Vorliegen eines solchen Wabengitters, und zwar vom Perowskit-Typ, nachgewiesen worden. Da das Ni^{+2} -Ion 8 Elektronen außerhalb der Argonschale enthält, von denen der größte Teil in 3_d -Bahnen gebunden ist, könnte man sich vorstellen, daß zur Auffüllung der äußeren Schale noch 6 weitere Elektronen von ihm aufgenommen werden, die es mit den angelagerten Chlor-Ionen gemeinsam hat. Hierdurch würde eine Außenschale mit 14 Elektronen zustande kommen, während im ganzen bekanntlich 18 Elektronen in der Schale mit der Hauptquantenzahl 3 Platz haben. Diese Gedanken weiter zu verfolgen, erscheint jedoch verfrüht, solange noch nicht in größerem Umfange Strukturbestimmungen von Doppelhalogeniden des Nickels vorliegen.

Beschreibung der Versuche⁸⁾.

Von den zur Darstellung der Doppelsalze des Nickels benutzten Ausgangsstoffen wurden das Tetramethylammoniumchlorid und das Butylammoniumchlorid von uns

⁵⁾ H. Remy u. G. Laves, s. Fußnote I

⁶⁾ A. Reis, Ztschr. Elektrochem. 26, 412 [1920]; A. Reis u. L. Zimmermann, Ztschr. physik. Chem. 102, 298 [1922]; V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente VIII, S. 116 [1927].

⁷⁾ V. M. Goldschmidt, s. Fußn. 6, S. 116 u. 159.

⁸⁾ Ausführl. Angaben finden sich in der Dissertat. Franz Meyer, Hamburg 1930. Es war in Aussicht genommen, die Untersuchung durch röntgenometrische Strukturbestimmungen zu ergänzen. Nachdem dies Vorhaben zunächst wegen Fehlens einer Röntgen-Apparatur zurückgestellt werden mußte, ist nun seine Durchführung in Angriff genommen. Nach Abschluß der hier beschriebenen Versuche hat J. Amid, Compt. rend. Acad. Sciences 201, 1198 [1935], über die Darst. von Doppelchloriden des NiCl_2 mit einer Reihe von organ. substituierten Ammoniumchloriden berichtet. Er fand gleichfalls lediglich Doppelchloride vom Typus $\text{MCl}, \text{NiCl}_2$. Die von uns beschriebenen Doppelchloride mit Methyl-, Äthyl- und Propylammoniumchlorid sind auch von ihm dargestellt worden.

selbst dargestellt. Die übrigen Ausgangsstoffe wurden fertig bezogen. Die Reinheit der organischen Chloride wurde durch Schmelzpunktbestimmungen kontrolliert. Nickelchlorid (in Form des Hexahydrats) sowie Ammonium-, Rubidium- und Cäsiumchlorid wurden in Form chemisch reiner Salze von E. Merck (Nickelchlorid reinst, kobaltfrei) bzw. E. de Haen angewandt. Die Darstellung der Verbindung wurde zunächst immer aus wäbr. bzw. HCl-haltiger wäbr. Lösung versucht. Soweit hieraus einheitliche Stoffe schwer erhältlich waren, wurde die Reindarstellung aus alkohol. Lösung vorgenommen. Das Mengenverhältnis der Komponenten $MCl:NiCl_2$ wurde in der Regel in dem Bereich von 1:1 bis 6:1, gelegentlich auch bis 8:1, variiert. Die aus Lösungen krystallwasser- bzw. krystallalkoholfrei abgeschiedenen Verbindungen wiesen sämtlich orangerote Farbe, die krystallwasser- oder krystallalkoholhaltigen rein gelbe Farbe auf. Die meisten der wasserfreien Doppelsalze erlitten, wenn sie zum Schmelzen erhitzt wurden, einen Farbumschlag in Tiefblau. Beim Abkühlen bzw. Erstarren kehrte die ursprüngliche Farbe zurück⁹⁾.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung wurden stets sämtliche Bestandteile der Verbindung bestimmt, das Nickel durch Ausfällen mit Dimethylglyoxim aus schwach ammoniakalischer Lösung in Form von Nickeldimethylglyoxim, das Chlor durch Fällen und Wägen als Silberchlorid. Rubidium und Cäsium wurden in Form der Perchlorate bestimmt. Die Trennung vom Nickelperchlorat erfolgte durch Behandeln der mit Überchlorsäure versetzten und auf dem Wasserbade bis zum Auftreten weißer Dämpfe eingedampften Lösung mit 96-proz. Alkohol, worin das Nickelperchlorat löslich ist, während Rubidium- bzw. Cäsiumperchlorat ungelöst zurückbleibt. Die Bestimmung des Gehalts an Tetramethylammonium erfolgte durch Stickstoffbestimmung nach Dumas; die übrigen organisch substituierten Ammoniumradikale wurden in der Weise bestimmt, daß die betreffenden Amine aus ihren salzsauren Lösungen durch Kalilauge in Freiheit gesetzt, in $n/_{10}$ Schwefelsäure aufgefangen wurden und der Überschuß der letzteren mit $n/_{10}$ -Kalilauge unter Verwendung von Methylrot als Indicator zurücktitriert wurde.

Der Krystallwasser- oder Krystallalkoholgehalt ergab sich aus dem Gewichtsverlust, den die Verbindung beim Erhitzen auf dem Wasserbad bei 15—20 mm erlitt.

Cäsiumchlorid und Nickelchlorid.

Um zu prüfen, ob außer der bereits von G. F. Campbell und H. L. Wells⁴⁾ beschriebenen Verbindung $CsCl, NiCl_2$ noch andere Doppelsalze aus vermischten Lösungen von Cäsiumchlorid und Nickelchlorid erhältlich sind¹⁰⁾, wurden die Produkte untersucht, die aus verdünnt salzsauren Lösungen mit den molaren Komponentenverhältnissen 1:1 und 6:1 sich abschieden. Ferner wurden die Versuchsbedingungen noch dadurch variiert, daß die Krystallisation zum Teil aus rauchend salzsaurer Lösung vorgenommen wurde, und weiterhin noch in der Weise, daß das Einengen entweder in der Wärme (Eindampfen auf dem Wasserbade) oder bei gewöhnlicher Temperatur (Eindunsten im Exsiccator über konz. Schwefelsäure) vorgenommen wurde. In allen Fällen trat nur das eine Doppelsalz $CsCl, NiCl_2$ auf, u. U. nach vorheriger Abscheidung von Cäsiumchlorid.

⁹⁾ Die Erscheinung ist auch schon von F. Ephraim u. S. Millmann (B. 50, 532 [1917]) an Schmelzen von Gemischen von Nickelchlorid mit Natrium- oder Kaliumchlorid beobachtet worden.

¹⁰⁾ R. Godeffroy u. F. J. Zwick (B. 8, 9 [1875]) geben an, durch Vereinigung von gleichkonzentrierten Lösungen von Nickel- und Cäsiumchlorid einen gelben Niederschlag erhalten zu haben, dem sie die Formel $2CsCl, NiCl_2$ zuschreiben, ohne diese jedoch durch Analysen zu belegen. Gleiches gilt für die von den Genannten dargestellte Doppelverbindung des Nickelchlorids mit Rubidiumchlorid.

Die Reindarstellung des Doppelsalzes erfolgt am besten aus konz. salzsaurer Lösung durch Eindunsten über konz. Schwefelsäure im Exsiccator bei niedriger Temperatur (im Eisschrank). Man erhält die Verbindung auf diese Weise in Form schön ausgebildeter, intensiv orangeroter Nadelchen. Diese wurden mit wenig rauchender Salzsäure gewaschen und, nach kräftigem Absaugen, auf einem Tonteller im Exsiccator über Kaliumhydroxyd getrocknet.

CsCl, NiCl_2 . Ber. Ni 19.70, Cl 35.71, Cs 44.58.
Gef. Ni 19.87, Cl 35.41, Cs 44.56.

Das Cäsium-Nickelchlorid ist in Wasser leichtlöslich; es schmilzt nicht beim Erhitzen bis gegen 300° . Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es unter Dunkelbraunfärbung. Schmilzt man es jedoch unter Zusatz von etwas Cäsiumchlorid, so färbt es sich beim Schmelzen tiefdunkelblau und behält im Gegensatz zu den im folgenden beschriebenen Salzen, die beim Wiedererstarren ihre Blaufärbung augenblicklich verlieren, diese Färbung, wänniglich in abgeschwächtem Maße (himmelblau), noch stundenlang nach der Abkühlung bei.

Rubidiumchlorid und Nickelchlorid.

Auch mit Rubidiumchlorid bildet das Nickel nicht das von Godefroy und Zwick¹⁹⁾ angeführte Doppelsalz, sondern lediglich ein Doppelsalz von der Formel RbCl, NiCl_2 .

RbCl, NiCl_2 . Ber. Ni 23.42, Cl 42.46, Rb 34.12.
Gef. Ni 21.75, 21.81, Cl 40.99, Rb 34.01, 34.25.

Bei mikroskopischer Betrachtung erwies sich die Substanz als aus kleinen, prismenförmigen Krystallen bestehend. In Wasser ist sie leicht löslich. Beim Schmelzen durch Erhitzen erfolgte Tiefblaufärbung, die beim Erstarren augenblicklich wieder verschwand, auch dann, wenn durch Eintauchen in eine Kohlendioxyd-Aceton-Mischung oder in flüssige Luft abgeschreckt wurde.

Ammoniumchlorid und Nickelchlorid.

Außer der im Schrifttum schon mehrfach beschriebenen Verbindung $\text{NH}_4\text{Cl, NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, die sich in Form ziemlich großer, grüner Prismen aus HCl-haltigen Lösungen der Komponenten abscheidet, wurde auch die wasserfreie Verbindung $\text{NH}_4\text{Cl, NiCl}_2$ von uns aus wässr. Lösung erhalten. Sie schied sich neben dem grünen Hexahydrat aus einer stark salzsauren Lösung mit dem Komponentenverhältnis 2:1 beim langsamen Eindunsten über konz. Schwefelsäure im Exsiccator bei einer Temperatur von $11-14^\circ$ ab. Es traten dabei neben grünen Krystallen (Hexahydrat der Verbindung $\text{NH}_4\text{Cl, NiCl}_2$) gelbe Kryställchen auf, die allmählich (im Verlauf von mehreren Wochen) in rubinrote Nadelchen übergingen. Nachdem diese möglichst von den andersfarbigen Beimengungen getrennt waren, wurden sie mit 99-proz. Alkohol gewaschen, auf Ton abgestrichen und im Vakuumexsiccator über Calciumchlorid getrocknet.

$\text{NH}_4\text{Cl, NiCl}_2$. Ber. Ni 32.05, Cl 58.10, $[\text{NH}_4]$ 9.85.
Gef. Ni 31.68, Cl 57.44, $[\text{NH}_4]$ 9.72.

Die Verbindung zieht an feuchter Luft Wasser an. Beim Erhitzen wird sie zunächst gelb; bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein (ohne daß Blaufärbung auftritt). Bei Versuchen mit konz. salzsauren Lösungen, in denen Ammoniumchlorid und Nickelchlorid in den molekularen Verhältnissen 1:1, 3:1, 6:1 enthalten waren, wurden Produkte von gelber und grüngelber Farbe erhalten, bei denen es sich schon dem Augenschein nach nicht um reine Verbindungen handelte.

Monomethylammoniumchlorid und Nickelchlorid.

Das Doppelsalz $[(\text{CH}_3)\text{NH}_2]\text{Cl}$, NiCl_2 ist wegen seiner außerordentlich großen Löslichkeit in Wasser aus wäßr. Lösungen schwierig rein erhältlich. Die Darstellung wurde daher aus alkohol. Lösung vorgenommen. 4.5 g $[(\text{CH}_3)\text{NH}_2]\text{Cl}$ wurden in 200 ccm 99-proz. Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 15.85 g $\text{NiCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ in 220 ccm 99-proz. Alkohol vermischt. Beim Eindunsten auf dem Wasserbad schieden sich orangefarbene Kryställchen aus, die nach Auswaschen mit 99-proz. Alkohol und Trocknen auf Ton im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure die Zusammensetzung $[(\text{CH}_3)\text{NH}_2]\text{Cl}$, NiCl_2 aufwiesen.

$[(\text{CH}_3)\text{NH}_2]\text{Cl}$, NiCl_2 . Ber. Ni 29.77, Cl 53.97, $[(\text{CH}_3)\text{NH}_2]$ 16.26.
Gef. Ni 29.64, 29.41, Cl 54.16, 53.98, $[(\text{CH}_3)\text{NH}_2]$ 15.99, 16.30.

Außer aus der angeführten Lösung (mit dem Komponentenverhältnis 1:1) wurde die gleiche Verbindung auch aus Lösungen mit den Komponentenverhältnissen 3:2 und 6:1 erhalten.

Dimethylammoniumchlorid und Nickelchlorid.

Aus salzsaurer wäßr. Lösung konnte ein Doppelsalz nicht erhalten werden, leicht dagegen aus alkoholischer Lösung, und zwar sowohl mit dem Mengenverhältnis 1:1 wie auch 6:1 der Komponenten.

$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$, NiCl_2 . Ber. Ni 27.79, Cl 50.39, $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]$ 21.82.
Gef. Ni 27.68, 27.86, Cl 50.32, 50.46, $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]$ 21.64, 21.69.

Das Doppelsalz besteht aus charakteristisch glänzenden, orangefarbenen, leicht wasserlöslichen Nadelchen. Beim Erhitzen bis 290° zeigt es keine Veränderung, bei stärkerem Erhitzen im zugeschmolzenen Glühröhrchen zersetzt es sich unter Bildung dunkelbrauner Tröpfchen. Wird aber das Erhitzen unter Zufügen von überschüss. Dimethylammoniumchlorid vorgenommen, so tritt beim Schmelzen eine intensive Dunkelblaufärbung auf, die beim Erstarren wieder verschwindet.

Trimethylammoniumchlorid und Nickelchlorid.

Das Doppelsalz $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{Cl}$, NiCl_2 wurde aus wäßr. Lösungen sowohl mit dem Komponentenverhältnis 1:1 wie 6:1 in Form des Dihydrats erhalten. Schöner als aus rein wäßr. Lösung krystallisiert es aus Lösungen, die mit Salzsäure versetzt sind.

$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{Cl}$, $\text{NiCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Ni 22.47, Cl 40.73, $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]$ 23.01, H_2O 13.80.
Aus salzsaurer Lösung mit dem Komponentenverhältnis 1:1 dargestellte Verb.
Gef. Ni 22.27, Cl 40.66, $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]$ 22.99, H_2O 13.86.

Aus salzsaurer Lösung mit dem Komponentenverhältnis 6:1 dargestellte Verb.: Gef. Ni 22.27, Cl 40.72, $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]$ 22.99, H_2O 13.73

Das Dihydrat bildet hellgelbe Nadeln, ziemlich leicht wasserlöslich. Beim Erhitzen erfolgt Wasserabspaltung unter Übergang der Farbe in Hellrosa. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich die Verbindung. Wird das Erhitzen in Gegenwart von überschüss. Trimethylammoniumchlorid vorgenommen, so tritt beim Schmelzen eine tiefe Blaufärbung auf, die beim Erstarren wieder verschwindet.

Aus alkohol. Lösungen wurde, sowohl bei dem Komponentenverhältnis 1:1 wie 6:1, das gleiche Doppelsalz mit 1 Mol. Krystallalkohol in Form kanariengelber Kryställchen erhalten, die bei Abspaltung des Alkohols durch Erhitzen sich schwachrosa färbten.

$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{Cl}, \text{NiCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$. Ber. Ni 21.64, Cl 39.23, $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]$ 22.16, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ 16.98.

Aus salzsaurer alkohol. Lösung mit dem Komponentenverhältnis 1:1 dargestellte Verb.: Gef. Ni 21.82, Cl 39.70, $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]$ 21.94, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ 15.79.

Aus alkohol. Lösungen mit dem Komponentenverhältnis 8:1 krystallisierte manchmal statt der gelben eine orangefarbene Verbindung aus. Diese war schwer in größerer Menge frei von fremden Beimengungen erhältlich und außerordentlich hygroskopisch. Die Analyse ergab, daß es sich um das alkoholfreie Doppelsalz $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{Cl}, \text{NiCl}_2$ handelte.

$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{Cl}, \text{NiCl}_2$. Ber. Ni 26.06, Cl 47.25, $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]$ 26.60.
Gef. Ni 25.48, Cl 46.55, $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]$ 26.22.

Daß die gefundenen Werte etwas niedriger liegen als die berechneten, erklärt sich daraus, daß bei der Einwaage die Substanz schon etwas Wasser aufgenommen hatte, was an der oberflächlich auftretenden Gelbfärbung einzelner Krystalle erkennbar war.

Tetramethylammoniumchlorid und Nickelchlorid.

Aus alkohol. Lösungen, sowohl mit dem Komponentenverhältnis 1:1 wie 6:1, krystallisiert das Doppelsalz $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}, \text{NiCl}_2$. Feine, lachs-farbene, schwach seidenglänzende Nadeln. Die aus der Lösung mit dem Komponentenverhältnis 6:1 abgeschiedene Verbindung war in geringfügigem Maße durch Tetramethylammoniumchlorid verunreinigt.

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}, \text{NiCl}_2$. Ber. Ni 24.54, Cl 44.48, N 5.86.

Aus salzsaurer alkohol. Lösung mit dem Komponentenverhältnis 1:1 gewonnene Krystalle: Gef. Ni 24.39, 24.35, Cl 44.46, 44.36, N 5.81, 5.83.

Äthylammoniumchlorid und Nickelchlorid.

Auch hier schied sich aus alkohol. Lösungen, sowohl mit dem Verhältnis 1:1 wie 6:1 der Komponenten, das Doppelsalz $[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2]\text{Cl}, \text{NiCl}_2$ ab. Orangefarbene Kryställchen.

$[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2]\text{Cl}, \text{NiCl}_2$. Ber. Ni 27.79, Cl 50.39, $[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2]$ 21.82.
Gef. Ni 27.67, 27.64, Cl 50.46, 50.08, $[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2]$ 21.69, 21.62.

Propylammoniumchlorid und Nickelchlorid.

Aus rein wäbr. sowohl wie aus mit HCl versetzten wäbr. Lösungen der Komponenten im molekularen Verhältnis 1:1 bis 6:1 schied sich die Verbindung $[(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NH}_2]\text{Cl}, \text{NiCl}_2$ ab, jedoch nie ganz rein. Die Reindarstellung wurde aus alkohol. Lösung vorgenommen.

Die Komponenten wurden im Molverhältnis 1:1 bei Zimmertemp. in absol. Alkohol gelöst, die vereinigten Lösungen auf dem Wasserbad langsam eingedunstet, die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt und, nach einmaligem Waschen mit absol. Alkohol, auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Doppelsalz bildet hellorangerote, glänzende, schuppige Kryställchen.

$[(C_3H_7)NH_3]Cl, NiCl_2$. Ber. Ni 26.06, Cl 47.25, $[(C_3H_7)NH_3]$ 26.69.
Gef. Ni 26.00, 25.87, Cl 47.13, 47.07, $[(C_3H_7)NH_3]$ 26.32, 26.93.

Butylammoniumchlorid und Nickelchlorid.

Aus salzsaurer, wäßr. Lösung schied sich, statt eines Doppelsalzes, wasserhaltiges Nickelchlorid ab. Dagegen war aus alkohol. Lösung mit dem Komponentenverhältnis 1:1 das Doppelsalz $[(C_4H_9)NH_3]Cl, NiCl_2$ (seidenglänzende, orangefarbene Nadeln, die sich beim Schmelzen tiefblau färben) leicht rein erhältlich.

$[(C_4H_9)NH_3]Cl, NiCl_2$. Ber. Ni 24.54, Cl 44.48, $[(C_4H_9)NH_3]$ 30.98.
Gef. Ni 24.25, 24.52, Cl 44.41, 44.34, $[(C_4H_9)NH_3]$ 30.80, 30.95.

Aus alkohol. Lösung mit dem Komponentenverhältnis 6:1 wurde die gleiche Verbindung erhalten.

123. Franz Faltis, Gertrud Wagner und Edeltraud Adler: Die Synthese eines Isomeren des Laurelins.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Universitätsinstitut, Wien.]

(Eingegangen am 7. Juli 1944.)

In der Rinde des Pukateabaumes *Laurelia Novae Zelandiae* A. Cunn. aus der Familie der Monimiaceen sind von B. C. Aston¹⁾ drei Alkaloide entdeckt worden, die Träger der physiologischen Wirkung der von den Maoris als Heilmittel verwendeten Droge, das Pukatein, Laurelin und Laurepukin. Nach G. Barger und A. Girardet²⁾ ist Laurepukin ein Gemisch der beiden erstgenannten Basen; der Name wurde auf ein neu entdecktes drittes Alkaloid übertragen. Alle drei erwiesen sich als Aporphinalkaloide. Für Pukatein und Laurelin wurden die Formeln I und II aufgestellt, vor allem deshalb, weil Pukateinmethyläther bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat *o*-Methoxy-phthalsäure, Laurelin hingegen *m*-Methoxy-phthalsäure gibt. Für dieses kam noch die Formel III in Betracht. Die Synthese des Pukateinmethyläthers durch G. Barger und E. Schlittler³⁾ und die des Laurelins durch E. Schlittler⁴⁾ bewiesen die Richtigkeit der Formeln I und II.

1) B. C. Aston, Journ. chem. Soc. London 97, 1381 [1910]; C. 1910 II, 816.

2) G. Barger u. A. Girardet. Helv. chim. Acta 14, 481 [1931].

3) G. Barger u. E. Schlittler, Helv. chim. Acta 15, 881 [1932].

4) E. Schlittler, Helv. chim. Acta 15, 394 [1932].