

Analyse einen Stickstoffgehalt von 4.4 pCt. (ber. Nitrotrijodäthylen: 3.1 pCt. N, Dinitrodijodäthylen: 7.6 N). Somit bleibt zur Darstellung des interessanten Dinitrodijodäthylens nur die oben erwähnte Methode der Einwirkung warmer, rauchender Salpetersäure auf Tetrajodäthylen.

Stickstofftetroxyd wirkt auf Tetrajodäthylen auch beimehrestündigem Stehen bei Zimmertemperatur nicht ein; wird aber Tetrajodäthylen oder Dijodacetylen mit Stickstofftetroxyd im Rohre während einer Stunde auf etwa 90° erhitzt, so erhält man, neben reichlichen Mengen freien Jods, etwas reines Dinitrodijodäthylen. Jedenfalls hat sich zunächst auch Nitrotrijodäthylen gebildet, ist aber im weiteren Verlaufe der Reaction zerstört worden. Dem ganz entsprechend wird auch der Verlauf der zur Darstellung des Dinitrokörpers oben empfohlenen Nitrirung mit warmer, rauchender Salpetersäure sein; auch hier wird sich zunächst ein Gemisch von Mononitro- und Dinitro-Körper bilden, aus dem bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure der weniger widerstandsfähige Mononitrokörper, fortoxydirt wird. Auf jeden Fall entsteht der Dinitrokörper nicht durch weitere Nitrirung des Mononitrokörpers.

Die den beschriebenen Verbindungen entsprechenden Bromverbindungen, das Nitrotribromäthylen, $CBr_2:CB_r.NO_2$, und das Dinitro-dibromäthylen, $CBrNO_2:CB_rNO_2$, sind von R. Scholl¹⁾ bei der Destillation des Tribromtrinitroäthans aufgefunden worden; Ersteres stellt ein schweres, stechend riechendes Oel dar, Letzteres gelbliche Nadelchen, die bei 45° schmelzen. Ein Nitrotrichloräthylen ist von Hoch²⁾ aus Tetrachloräthylen mit Salpeterschwefelsäure erhalten worden, bedarf aber wohl noch einer näheren Untersuchung.

Kiel, Universitätslaboratorium.

349. Einar Biilmann: Ueber die Einwirkung von Allylalkohol auf Kaliumplatochlorid.

(Eingegangen am 11. Juli.)

In einer früheren Abhandlung³⁾ habe ich neuerdings die Resultate einiger Untersuchungen über die Einwirkung von Aethylen und Allylalkohol auf Mercurisalze veröffentlicht; es werden dabei Verbindungen von der Zusammensetzung $HO.C_2H_4.HgX$ und $C_3H_5.O.HgX$ gebildet, worin X ein elektro-negatives Ion ist. Als ich mich nun einer Untersuchung der Einwirkung von Allylalkohol auf Wasserstoffplatinchlorid

¹⁾ R. Scholl, diese Berichte 31, 650, 651 (1898).

²⁾ K. Hoch, Journ. für pract. Chemie [2], 6, 95 (1873).

³⁾ Diese Berichte 33, 1641.

und Kaliumplatochlorid zuwendete, fand ich, dass Allylalkohol mit dem **Ersten** garnicht zu reagiren scheint, es tritt sogar beim Kochen keine Reduction ein, während das Kaliumplatochlorid sehr leicht reagirte, und zwar unter Bildung einer Verbindung von derselben Art, wie Zeise's¹⁾ Platinsemiäthylensalze. S. M. Jürgensen²⁾, welcher neuerdings eine Mittheilung über diese Verbindungen gemacht hat, stellte mir mit der grössten Bereitwilligkeit das für die hier mitzutheilende Untersuchung nöthige Platinmaterial zur Verfügung; es sei mir erlaubt, ihm dafür herzlichst zu danken.

Birnbaum³⁾ hat schon 1868 die Einwirkung von Aethylen auf eine stark salzsaure Lösung von Wasserstoffplatochlorid untersucht und dabei gefunden, dass sich eine Flüssigkeit bildete, aus welcher durch Kaliumchlorid eine Verbindung $C_2H_4PtCl_2.KCl$ ausgeschieden wird; dieselbe war mit dem von Zeise (l. c.) weit früher durch passende Einwirkung von Aethylalkohol auf Wasserstoffplatinchlorid dargestellten Salze identisch. S. M. Jürgensen hat nun in der angeführten Abhandlung die interessante Geschichte der Verbindung mitgetheilt; ich beschränke mich daher darauf, daran zu erinnern, dass der Briefwechsel zwischen Berzelius und Magnus, welcher neuerdings durch Hjelt veröffentlicht worden ist⁴⁾, auch einen kleinen Beitrag zur Geschichte des Salzes enthält, das von Magnus in Berzelius' Laboratorium zu derselben Zeit studirt worden ist, zu welcher Zeise mit der Untersuchung in Kopenhagen beschäftigt war.

Wird eine Lösung von Kaliumplatochlorid in Wasser mit Allylalkohol in Ueberschuss versetzt, so tritt, wenn die Mischung erhitzt wird, bald eine Reaction ein, welche sich dadurch äussert, dass die anfangs rothe Anflösung sich lichtgelb färbt. Binnen wenigen Minuten ist die Reaction beendet, und die Lösung giebt nun mit einer wässrigen Lösung von Platodiaminchlorid einen Niederschlag, welcher eine rein gelbe Farbe hat und somit kein Magnus-Salz ist; selbst unter dem Mikroskop lässt sich keine Spur des Letzteren in dem Niederschlage entdecken, woraus hervorgeht, dass das Kaliumplatochlorid vollständig umgebildet worden ist.

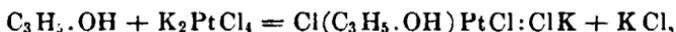
Die Reaction zwischen Kaliumplatochlorid und Allylalkohol ist nicht von einer Platinabscheidung begleitet; es bildet sich zwar ein kleiner, schwarzer Niederschlag; aber bei einem Versuche mit 5 g Kaliumplatochlorid wog der Niederschlag, welcher abfiltrirt, gewaschen und geglüht wurde, nur 0,0024 g und das Filtrat schied beim Kochen kein weiteres Platin ab. Die Platinabscheidung muss somit von einer

¹⁾ Pogg. Ann. 21, 497.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. XXIV, 153. ³⁾ Ann. d. Chem. 145, 67.

⁴⁾ Aus Jul. Berzelius' und Gustav Magnus' Briefwechsel in den Jahren 1828—1847, S. 22, 49, 50.

kleinen Verunreinigung in den benutzten Präparaten herrühren. Ich habe bei dieser wie auch bei meinen früheren Untersuchungen über Allylalkohol Kahlbaum's Allylalkohol I benutzt, und derselbe hat sich immer als ein vorzügliches Präparat bewährt. Nimmt man nun an, dass die Reaction unter Bildung einer mit Zeise's Kaliumsalz analogen Verbindung vor sich geht, dann wird der Process den folgenden Verlauf nehmen.



und wenn es mir auch nicht gelungen ist, das primär gebildete Product zu isoliren, so dürfte doch aus Nachfolgendem hervorgehen, dass der Process auf die angeführte Weise stattfinden muss.

Wird das Reactionsgemisch bei gewöhnlichen Temperaturen verdunstet, dann erhält man dunkelgelbe Krystalle; sie sind aber so leicht löslich, dass es nicht gelingt dieselben in analysenreinem Zustande zu erhalten, wenn man nicht mit sehr grossen Quantitäten Platin arbeitet. Ich fand indessen dazu keine Veranlassung, weil ich die Anwesenheit der Verbindung auf andere Weise nachweisen konnte.

Wird das Reactionsgemisch mit viel Alkohol gefällt, dann erhält man einen weissen Niederschlag, welcher aus Chlorkalium besteht; ein Gemisch, welches durch Einwirkung von Allylalkohol auf 1.92 g Kaliumplatochlorid und 5 ccm Wasser gebildet war, gab auf diese Weise ca. 0.30 g Chlorkalium, während die angegebene Gleichung 0.295 g erfordert. Das Filtrat von dem Chlorkalium wurde beim Eindampfen zersetzt.

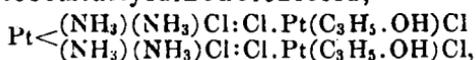
Das Kaliumsalz liess sich auch nicht gewinnen durch Eindampfen des Reactionsgemisches zur Trockne, Extraction mit Alkohol und Verdunsten der alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Sie hinterliess nur einen nicht krystallisirbaren Syrup.

Ich war also genöthigt, schwerer lösliche Salze der bei der Reaction gebildeten Säure darzustellen; dies gelang nicht durch Verwendung einer Reihe gewöhnlicher Metallsalze. Dagegen habe ich das Platodiamminsalz auf folgende Weise dargestellt.

5 g Kaliumplatochlorid werden in 15 ccm warmem Wasser gelöst; die Lösung wird mit 3 ccm Allylalkohol versetzt und einige Minuten zum Sieden erhitzt. Sie wird dann von einer Spur Platin abgegossen und nach Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur mit einer Lösung von 21 g Platodiamminchlorid in 5 ccm lauwarmem Wasser versetzt. Binnen wenigen Sekunden geseht die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Durch Kühlung in Eiswasser wird die Menge des Niederschlages bedeutend gesteigert. Die Krystalle werden nun abfiltrirt, mit eiskaltem Wasser, 50-procentigem Alkohol, absolutem Alkohol und Aether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 4.1 g.

Die Mutterlauge ist gelb gefärbt; sie wird durch viel Alkohol gefällt; der Niederschlag ist aber fast reines Kaliumchlorid.

Die auf die angeführte Weise dargestellte Verbindung ist Platodiamminplatosemiallylkoholchlorid,



wie sowohl aus den Analysen, als auch aus den Eigenschaften des Salzes hervorgeht.

0.1327 g Sbst.: 0.0790 g Pt. — 0.2314 g Sbst. (Schmelzen mit Soda und Titiren nach Volhard) entsprachen 14.7 ccm Silbernitratlösung, von welcher 100 cem 1.0203 g Silber enthielten. — 0.2181 g Sbst.: 0.0549 g CO₂.

Pt(NH₃)₄Cl₄Pt₂(C₃H₅.OH)₂Cl₂. Ber. Pt 59.57, Cl 21.69, C 7.33.
Gef. » 59.53, » 21.32, » 7.02.

Auf diese Weise wird das Platodiamminplatosemiallylkoholchlorid als ein strohgelbes Krystallpulver gewonnen, welches unter dem Mikroskop als verfilzte Nadeln erscheint. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, leichter in warmem als in kaltem; durch Kochen zersetzt sich aber die wässrige Lösung und wird metallisches Platin gefällt. Bei der analogen Aethylenverbindung geht der Process, wie es von S. M. Jörgensen (l. c. 166) nachgewiesen worden ist, im Wesentlichen auf folgende Weise vor sich:



wonach $\frac{2}{3}$ der Platinmenge abgeschieden wird. Beim Kochen der Allylkoholverbindung schied sich aber nur $\frac{3}{4}$ der hiernach erwarteten Platinmenge, also $\frac{1}{2}$ der Gesamtmenge ab. Die unten angeführten Mengen Platodiamminplatosemiallylkoholchlorid wurden mit ca. 20 ccm Wasser auf einer Asbestscheibe gekocht. Das ausgeschiedene Platin, welches mit etwas Magnus-Salz verunreinigt war, wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, geglüht und gewogen.

1. 0.5911 g Sbst.: 0.1776 g Pt = 30.05 pCt. — 2. 0.4690 g Sbst.: 0.1462 g Pt = 31.17 pCt. — 3. 0.2462 g Sbst.: 0.0777 g Pt = 31.56 pCt.

Es wurde ausserdem gefunden, dass durch anhaltendes Kochen unter erneuertem Zusatz von Wasser: 4. 0.4579 g Sbst.: 0.1771 g Pt = 38.68 pCt. gaben.

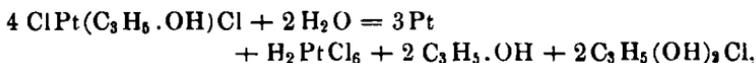
Da das Platodiamminplatosemiallylkoholchlorid 59.57 pCt. Platin enthält, sieht man, dass die ausgeschiedene Platinmenge ein wenig mehr als die Hälfte der Gesamtmenge beträgt; bei dem Versuch 4 ist der Unterschied jedoch ziemlich gross; das Platin schien aber auch hier mit grösseren Mengen Magnus-Salz vermischt zu sein.

Das Filtrat von dem in Versuch 1 und 2 ausgeschiedenen Platin wurde mit Kaliumplatochlorid gefällt, und gab dabei 0.3442 resp. 0.2460 g Magnus-Salz, woraus sich 19.00 resp. 17.05 pCt. der Platinmenge als Platodiamminchlorid berechnet, während eine mit der von S. M. Jörgensen bei der Aethylenverbindung nachgewiesene

analoge Reaction $\frac{1}{3}$ der Platinmenge, also 19.86 pCt., in diesem Zustande erfordern würde.

Das Platodiamminplatosemiallylalkoholchlorid kann aus schwacher Salzsäure umkrystallisirt werden, wird aber dabei zum Theil in Magnus-Salz verwandelt. Durch Kochen mit Salzsäure tritt eine Ausscheidung von Magnus-Salz bald ein. Dieses stimmt mit dem Verhalten der Aethylenverbindung überein, welche in salzsaurer Lösung im Lichte bei gewöhnlicher Temperatur Magnus-Salz ausscheidet.

Dass durch das Kochen mit Wasser annähernd $\frac{3}{4}$ der berechneten Platinmenge gefällt wird, lässt sich vielleicht auf die folgende Weise erklären: Das Salz wird erst in Platodiamminchlorid $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ und den Rest $2\text{ClPt}(\text{C}_3\text{H}_5.\text{OH})\text{Cl}$ zerlegt, und dieser Rest reagirt dann, indem



also unter Addition von Cl.OH an Allylalkohol. In Wirklichkeit reagirt ja Allylalkohol auf diese Weise mit Chlorwasser. Das gebildete Wasserstoffplatinchlorid würde dann mit überschüssigem Platodiamminchlorid Magnus-Salz und Platindiamminchlorid bilden; verschiedene Verhältnisse deuteten auch auf eine solche Bildung von Platindiamminchlorid hin, es gelang mir aber leider nicht, die Schwierigkeiten bei dem analytischen Nachweis desselben zu überwinden.

Wird die Lösung von Kaliumplatosemiallylalkoholchlorid, welche man durch Einwirkung von Allylalkohol auf Kaliumplatochlorid erhält, mit Ammoniakwasser behandelt, dann giebt sie, nach Uebersättigen mit Salzsäure und Zusatz von Kaliumplatochlorid, Mischungen von einem dunkelrothen Salze mit Magnus-Salz; wird das Behandeln mit Ammoniak genügend lange fortgesetzt, so wird nur Magnus-Salz gefällt (0.1827 g des Niederschlages gab 0.1195 g Pt = 65.4 pCt.; $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}$, enthält 65 pCt. Pt). Der rothe Niederschlag ist wohl eine Verbindung, welche gleichzeitig Allylalkohol und Ammoniak in dem elektropositiven Reste enthält.

Mit Alkaloidsalzen giebt die Lösung von Kaliumplatosemiallylalkoholchlorid schwerlösliche oder unlösliche Niederschläge. Das Cinchoninsalz, ein blassgelbes, mikrokrystallinisches Pulver, hat die Zusammensetzung $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}[\text{HCl}_2\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_5.\text{OH})\text{Cl}]_2$.

0.2734 g Sbst.: 0.1063 g Pt.

Ber. Pt 38.42. Gef. Pt 38.88.

In der schon citirten Abhandlung hat S. M. Jörgensen nachgewiesen, dass Zeise's Kaliumsalz, Kaliumplatosemiäthylenchlorid, $\text{KCl}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})\text{H}_2\text{O}$, und das Kaliumsalz von Cossa's Säure, Kalium-

platosemiaminchlorid, $KCl_2Pt(NH_3Cl)H_2O$, vollständig analoge Verbindungen sind, welche Uebereinstimmungen sowohl in der Krystallform als auch in den chemischen Eigenschaften zeigen. Auf der anderen Seite sind aber die Olefinverbindungen des Platins mit den Olefinverbindungen des Quecksilbers, wie diese aus den Arbeiten von Hofmann und Sand¹⁾ und von mir (l. c.) bekannt sind, eng verknüpft. Sie sind alle als Verbindungen derselben Art, wie die Metallammoniakverbindungen, aufzufassen. Dagegen kann man über die Constitution der complicirten Verbindungen, über welche Denigés in den letzten Jahren eine Reihe Mittheilungen in den Comptes rendus gemacht hat, sich noch keine begründete Meinung bilden.

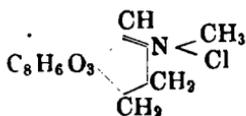
Die Platosemiallylalkoholverbindungen enthalten, wenn die hier angenommene Constitution die rechte ist, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Ob indessen eine Spaltung bei Verbindungen dieser Art möglich sein wird, ist wohl zweifelhaft, da dieselben vielleicht nicht genügend stabil sind. Dasselbe gilt wohl auch für die Allyloxydmercuriverbindungen. Bei diesen habe ich (l. c. 1653), um zwischen zwei Constitutionsformeln wählen zu können, eine Spaltung mit Hülfe der Rechtsweinsäure versucht, aber ohne Erfolg. Ich glaubte damals hieraus schliessen zu dürfen, dass das Molekül symmetrisch sei, möchte nun aber lieber den folgenden, auf derselben Stelle stehenden Satz hervorheben: Erst weitere Untersuchungen können indessen die Constitution mit Sicherheit feststellen.

Kopenhagen, 11. Juli 1900. Chem. Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt.

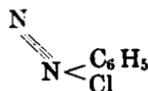
350. A. Hantzsch und M. Kalb: Cotarnincyanid als Pseudosalz.

(Eingegangen am 7. Juli.)

Diazoniumsalze und Cotarninsalze besitzen, worauf wir schon früher²⁾ hinwiesen, sowohl in formeller als auch in reeller Hinsicht mehrfache Analogien, die sich darauf zurückführen lassen, dass in beiden der Ammoniumstickstoff bei Abwesenheit von Wasserstoffatomen eine mehrfache Bindung enthält:



Cotarniniumchlorid



Diazoniumchlorid.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1340, 1353, 1358.

²⁾ Diese Berichte 32, 3131.