

1-Phenyl-6-methyl-heptadien-1,3,
 $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$,

wurde in ganz analoger Weise aus Zimtaldehyd und Isoamylbromid gewonnen und durch wiederholte Destillation über Silberpulver gereinigt. Der Kohlenwasserstoff zeigt ebenfalls zimmtartigen Geruch. Er siedet von 146—147° bei 15 mm Druck.

0.1363 g Sbst.: 0.4471 g H_2O , 0.1163 g CO_2 .

$C_{14}H_{18}$. Ber. C 90.32, H 9.67.

Gef » 89.48, » 9.55.

Spez. Gewicht $\frac{20^\circ}{4^\circ} = 0.9508$.

| | | Brechungsindices n bei 20°. | | | | | |
|------|--------|-----------------------------|-------------------|---------------------|------------------------------|------|---------|
| | | H_α | Na | H_β | H_γ | | |
| | | 1.57652 | 1.58547 | 1.61105 | 1.63249 | | |
| | | N_α | N_{Na} | N_γ | $N_\gamma - N_\alpha$ | | |
| | | 0.3482 | 0.3528 | 0.3754 | 0.0272 | | |
| | | Mol.-Ref. $_\alpha$ | Mol.-Ref. $_{Na}$ | Mol.-Ref. $_\gamma$ | Mol.-Ref. $_{\gamma-\alpha}$ | | |
| Gef. | } 2.63 | 64.77 | 65.61 | 69.82 | 5.34 | 5.05 | } 2.71. |
| Ber. | | | | | | | |

Die homologe Reihe der beschriebenen $\Delta^{1,3}$ -Styrolene zeigt eine gute Übereinstimmung in Bezug auf die Erhöhung der Mol.-Refraktion und Dispersion. Die Mol.-Refraktion für rotes Wasserstofflicht und für die D-Linie zeigt eine Exaltation von rund 4.5 Einheiten. Beim Phenylhexadien steigt dieselbe sogar bis zu 5.3 Einheiten an, während das Phenylmethylheptadien die geringste Exaltation von + 3.15 aufweist. Eine Nachprüfung ergab, daß die hohen Werte beim Phenylhexadien wirklich bestehen. Sämtliche Kohlenwasserstoffe weisen eine besonders hohe Dispersion auf, die sich bei der Durchleuchtung mit Wasserstofflicht durch die umgekehrte Farbenfolge (violett oben, rot unten) kenntlich macht.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

241. K. A. Hofmann und G. Bugge: Vergleich der Nitrile und Isonitrile im Verhalten gegen Metallsalze, ein Beitrag zur Konstitution der Doppelcyanide.

[Mitteil. aus dem chem. Labor. der kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 30. März 1907; mitget. in der Sitzung von O. Diels.)

Bei dem Aufbau der früher als Molekülverbindungen bezeichneten Gebilde höherer Ordnung kommt neben der Eigenart des zentralen Atoms (zumeist ein Schwermetall) auch die Beschaffenheit der anzulagernden Atome oder Gruppen zur Geltung. Denn die im Sinne

der Valenzlehre gesättigten Moleküle wie Nitrate, Chlorate, Sulfate eignen sich nicht oder doch nur in sehr geringem Grade zur Bildung von Säurekomplexen, während Nitrite, Halogenide, Sulfite hierzu ganz hervorragend befähigt sind. Auch diese werden nach Zahl, Mannigfaltigkeit und Festigkeit der Anlagerungsgebilde von der Blausäure weit übertroffen, deren Bestreben zur koordinativen Vereinigung so groß ist, daß die einfachen Cyanide der Schwermetalle Chrom, Eisen, Kobalt, Platin kaum isolierbar sind.

Die für dieses Verhalten entscheidende ungesättigte Natur der Blausäure kommt in der neuerdings bevorzugten Formel $H.N:C$ mit zweiwertigem Kohlenstoff klar zum Ausdruck.

Schon Gautier¹⁾ nahm an, daß in den der Blausäure nahe verwandten Isonitrilen (Carbylaminen) zweiwertiger Kohlenstoff enthalten sei, denn er schrieb: »Il est donc impossible de donner à ces corps une autre constitution que celle qu'indique le symbole $Az \begin{Bmatrix} C'' \\ R' \end{Bmatrix}$ et d'admettre que l'atome de carbon resté isolé y soit autre chose que diatomique — «; aber für die Blausäure selbst hielt er an der Nitrilformel $Az(CH)''$ fest. Die auffällige Ähnlichkeit der Blausäure mit den Isonitrilen namentlich in physiologischer Hinsicht machte indessen auch für erstere die Carbylformel $HN:C$ gebräuchlich, und als Ne²⁾ die Lehre vom zweiwertigen Kohlenstoffatom auf die Blausäure anwandte und experimentell begründete, war der enge Zusammenhang zwischen Cyanwasserstoff und den Isonitrilen klargelegt.

Ob auch den Salzen der Blausäure die Formel $Me.N:C$ statt $Me.C:N$ zukommt, ist direkt nicht zu entscheiden, da die Umsetzungen mit Halogenalkylen oder Alkylsulfaten in beiderlei³⁾ Sinne verlaufen. Wohl aber konnte der Vergleich von Nitrilen und Isonitrilen hinsichtlich ihrer Fähigkeit, sich an Metallsalze anzulagern, darüber Aufschluß geben, welche von diesen beiden Körperklassen darin den Metallcyaniden näher kommt.

Schon E. Meyer⁴⁾ erwähnt eine Verbindung $AgCN, C_2H_5.CN$; doch erst später machte A. W. Hofmann⁵⁾ deren Zusammenhang mit den Isonitrilen wahrscheinlich. Wir fanden, daß diese vom Cyan-silber abstammenden Doppelcyanide zu leicht in die Komponenten zerfallen, als daß ihre Existenz wesentliches Interesse beanspruchen könnte.

1) Ann. Chim. Phys. [4] **17**, 210 [1869].

2) Ann. d. Chem. **270**, 269 [1892].

3) H. Guillemand, Compt. rend. **144**, 326 [1907].

4) Journ. für prakt. Chem. [1] **67**, 147 [1856].

5) Ann. d. Chem. **144**, 118 [1867].

Dagegen beobachteten wir, daß das Platinchlorür-chlorkalium entgegen dem sonst trägen Verhalten der Platosalze momentan und höchst charakteristisch mit Phenylisocyanid, $C_6H_5.N:C$, reagiert. Die prachtvoll purpurrote Verbindung $Cl_2Pt.(C_6H_5.NC)_2$ ist sehr beständig und verhält sich in allem analog den komplexen Platosalzen.

Auch das Palladiumchlorür, Eisenchlorür und -chlorid vereinigen sich sowohl mit dem Phenyl- wie auch mit dem Äthylcarbylamin zu Körpern dieser Klasse, wie z. B. $Cl_2Fe.2(C_2H_5.NC)$, die später ausführlich beschrieben werden sollen.

Der uns zunächst interessierende Vergleich von Isonitrilen mit Nitrilen führt zwar auch für die letzteren zu gut krystallisierten Verbindungen wie $Cl_2Pt(C_6H_5.CN)_2$ und $Cl_2Pt(CH_3.CN)_2$, deren Bildung aber so auffallend träge verläuft, daß sie als Analoga der Doppelcyanide nicht in Betracht kommen. Als solche können in den bis jetzt untersuchten Fällen nur die Isonitrile gelten. Bemerkenswert ist auch die Übereinstimmung, daß die stabilsten einfachen Schwermetallcyanide wie gegen Blausäure und Cyankalium, so auch gegen Isonitrile das geringste Vereinigungsbestreben äußern. Das Quecksilbercyanid z. B. krystallisiert aus wäßriger oder methylalkoholischer Mischung mit Phenyl- und Äthylcarbylamin vollkommen unverbunden aus, wie es ja auch mit Blausäure sich nicht dauernd verbinden kann.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung von Platinchlorür-bis-phenylisonitril, $Cl_2Pt.2(C_6H_5.N:C)$, vermischt man eine wäßrige Lösung von 6 g Kaliumplatinchlorür mit 2 ccm Phenylisonitril¹⁾ in reinem Äther gelöst durch starkes Umrühren. Sofort fällt in quantitativer Ausbeute das prachtvoll purpurfarbene Produkt aus, das nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther völlig rein ist. Über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet, erscheint das aus kleinen Prismen bestehende Krystallpulver violett; es löst sich in keinem gebräuchlichen Solvens auf, nimmt aber beim Befeuchten mit reinem Äther eine purpurrote, mit Benzol eine blutrote Farbe an. Woher diese Änderungen rühren, ist zwar bislang nicht ermittelt worden; doch erinnert die Erscheinung an den prachtvollen Pleochroismus der Platindoppelcyanüre, als deren Analogon diese Verbindung auch sonst gelten muß.

0.1129 g Sbst. nach dem Schmelzen mit Soda-Salpeter: 0.0463 g Pt. — 0.2245 g Sbst. nach dem Schmelzen mit Soda-Salpeter: 0.0912 g Pt. — 0.2245 g Sbst. nach dem Schmelzen mit Soda-Salpeter: 0.1324 g AgCl. — 0.0825 g Sbst.: 0.1119 g CO_2 , 0.019 g H_2O . — 0.0986 g Sbst.: 0.0056 g N.

¹⁾ Die beste Darstellungsmethode siehe Nef, Ann. d. Chem. **270**, 274.

Pt Cl₂ C₁₄ H₁₀ N₂. Ber. Pt 41.12, Cl 14.98, C 35.75, H 2.12, N 5.96.
Gef. » 40.97, 40.62, » 14.60, » 36.90, » 2.56, » 5.70.

Hier wie bei den folgenden Analysen wurde zur Metall-Halogenbestimmung die Substanz mit der ca. 20-fachen Menge eines Gemisches aus 1 Teil Salpeter und 9 Teilen Soda mehrere Stunden lang auf 400° erhitzt, dann in bekannter Weise verfahren. Die großen Schwierigkeiten, mit denen die Kohlenstoff- und Stickstoffanalysen bei den Isonitrilen verbunden sind, hat schon Nef¹⁾ hervorgehoben.

Gegen Wasser und verdünnte Laugen ist diese Verbindung auffallend beständig. Selbst eine heiße Lösung von Schwefelkalium wirkt nur langsam ein, wobei dann schließlich reines Phenylisonitril entweicht.

Will man die Struktur unserer Substanz im Sinne der Valenzlehre deuten, so läßt sich denken, daß durch das zweiwertige Kohlenstoffatom eine Aufspaltung des Platinchlorürs im Sinne der Formel Pt: $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{C} \leq \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_2$ erfolgt sei. Dagegen spricht aber zunächst die enorme Schnelligkeit, mit der die Bildung stattfindet, insbesondere, wenn man weiß, daß Schwefelwasserstoff, der doch schließlich das sehr stabile Schwefelplatin liefert, auf eine wäßrige Lösung von Kaliumplatinchlorür erst im Verlaufe mehrerer Stunden sichtbar einwirkt. Auch ist zu beachten, daß die Lösung während und nach der Fällung des Platinchlorürcarbylamins sauer reagiert und demgemäß die Bildung eines platiniierten Formanilids zu erwarten wäre, falls primär die Verbindung der oben angenommenen Konstitution entstünde.

Die starre Bindung des Chloratoms, die sich auch in der Reaktionslosigkeit gegen kalte Silbernitratlösung kundgibt (erst nach mehrstündigem Verweilen erfolgt die Abscheidung von metallischem Silber), trotz langer Zeit der Einwirkung von heißer Lauge und gestattet eine einfache Anlagerung von Ammoniak.

Behandelt man nämlich das Platinchlorür-*bis*-isonitril mit konzentriertem Ammoniakwasser, so entsteht ein weißes, schwer lösliches Pulver, das nach dem Auswaschen, außer den organischen Gruppen, viel Chlor, Platin und Ammoniak enthält, woraus seine Zugehörigkeit zur Gruppe der Platosammine folgt. Die Zähigkeit, mit der die Chloratome im Molekül haften, ist mit der oben stehenden Formel nicht vereinbar und kann nur auf der Bindung an Platin beruhen. Daß zudem das Isonitril ohne wesentliche Veränderung an das Platinchlorür nur (allerdings sehr fest) angelagert ist, ergibt sich sowohl aus der Tatsache, daß hier Schwefelkaliumlösung Phenylisonitril abspaltet, als auch aus der für die Isocyanide charakteristischen Empfindlichkeit gegen starke Säuren. Konzentrierte kalte Schwefelsäure

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 276.

greift nämlich unsere Substanz augenblicklich an unter Bildung eines gelben, in der Säure löslichen Körpers.

Die nach alledem wohlbegründete Formel $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{C})_2$ kennzeichnet die Parallele mit den Doppelcyaniden, mit den Halogenoplatodiamminen und den Halogenoplatoalkylsulfiden. Nimmt man an, daß die noch entfaltbaren Hauptvalenzen der beiden Carbylatome als solche den Zusammenhang mit dem Platin bewirken, so muß man dieses für sechswertig oder — im Hinblick auf das starke Bestreben der Isonitrile zur Polymerisation eine teilweise Absättigung der Kohlenstoffvalenzen unter einander zugehend — für vierwertig erklären. Doch erfordert eine solche Betrachtung die eingehende Berücksichtigung auch der zahlreichen übrigen komplexen Platosverbindungen und der sämtlichen Doppelcyanide, bevor man ihren Wert beurteilen kann.

Das Platinchlorür-*bis*-benzonitril, $\text{Cl}_2\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN})$ scheidet sich aus einer wäßrigen Lösung von Platinchlorürchlorkalium (2 g) nach Zusatz von Benzonitril (3 ccm) in Äther bei Zimmertemperatur sehr langsam aus. Da zunächst etwas Platin gefällt wird, muß man das erste, dunkel gefärbte Produkt abfiltrieren und gewinnt dann binnen etwa 14 Tagen aus dem Filtrate gelbe Krystalle, die nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol, Äther doppelbrechende, blaßgelbe Prismen darstellen.

0.1010 g Sbst.: 0.0424 g Pt. — 0.1328 g Sbst.: 0.0819 g AgCl. —
0.1044 g Sbst.: 0.1382 g CO_2 , 0.0226 g H_2O .

$\text{PtCl}_2\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2$. Ber. Pt 41.12, Cl 14.98, C 35.75, H 2.12.

Gef. » 41.98, » 15.27, » 36.11, » 2.40.

Danach ist diese Verbindung isomer mit dem Platinchlorür-*bis*-isonitril, ohne aber sonst irgend welche Ähnlichkeit mit diesem zu zeigen. Mit heißer Natronlauge, schneller mit warmer Cyankaliumlösung, erfolgt Lösung unter Abspaltung von Benzonitril. Säuren (auch konzentrierte Schwefelsäure) greifen verhältnismäßig langsam an, und Silbernitrat wirkt auch nach 24 Stunden nicht sichtbar ein. Dadurch wird die Annahme eines substituierten Ammoniumsalzes, wie Pt: $\left[\text{C} \begin{array}{l} \leftarrow \text{N} \cdot \text{Cl} \\ \leftarrow \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_2$, ausgeschlossen und die Formulierung im Sinne einer Koordinationsverbindung, $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN})_2$, gerechtfertigt. Die hierin den Zusammenhang bewirkenden Nebenvalenzen haben unzweifelhaft ihren Sitz am Stickstoffatom des unversehrt gebliebenen Benzonitrils.

Kaum schneller als mit dem Benzonitril verbindet sich das Platinchlorür mit Acetonitril.

Aus Mischungen von 2 g Kaliumplatinchlorür, 40 ccm Wasser und 3 ccm Acetonitril scheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur binnen

8 Tagen blaßgelbe, kurze, doppelbrechende Prismen mit aufgesetzten Domen ab, die meist in rosettenförmiger Anordnung gruppiert sind.

0.2303 g Sbst.: 0.1302 g Pt. — 0.1139 g Sbst.: 0.0966 g AgCl. —
0.1568 g Sbst.: 0.0815 g CO₂. — 0.1013 g Sbst.: 0.0187 g H₂O. — 0.0986 g
Sbst.: 0.00784 g N.

Cl₂Pt(CH₃.CN)₂. Ber. Pt 56.03, Cl 20.38, C 13.80, H 1.72, N 8.07.
Gef. » 56.54, » 20.97, » 14.17, » 2.05, » 7.95.

Wasser löst diese Substanz in der Hitze allmählich auf, Natronlauge und verdünnte Schwefelsäure zeigen nur schwache Einwirkung. Gelbes Schwefelammonium liefert eine intensiv rotbraune Lösung, die im auffallenden Licht oliv erscheint (Kaliumplatinchlorür gibt mit Schwefelammonium zunächst nur gelbe Lösung). Silbernitratlösung spaltet fast augenblicklich Chlorsilber ab; nach einigen Stunden ist die Flüssigkeit über dem Chlorsilber indigoblau gefärbt. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt nur langsam ein. Konzentriertes Ammoniakwasser löst vollständig, beim Eindunsten scheiden sich farblose Nadeln eines Ammins ab, das beim trocknen Erhitzen Platin, Salmiak und Acetamid liefert.

Die Erörterungen über die Konstitution dieses Platinchlorürbis-acetonitrils sollen an anderer Stelle im Zusammenhang mit der Beschreibung der Platinchlorür-Äthylisocyanidverbindung erfolgen.

Hier seien nur noch einige Beobachtungen über das Verhalten von Cyansilber und von Cyankupfer gegen Isonitrile beigefügt.

Die schon von A. W. Hofmann¹⁾ dargestellte, aber nicht analysierte Verbindung von Cyansilber mit Phenylcarbylamin entsteht direkt aus den Komponenten unter Äther und entspricht nach kurzem Auswaschen mit Äther der Zusammensetzung 2 AgCN, C₆H₅.NC. Bei längerem Auswaschen aber, wie auch beim Trocknen im Vakuum, entweicht fortwährend Isonitril, wobei der Silbergehalt von 56 % über 64 % hinansteigt. Benzonitril, in Äther gelöst, verbindet sich nicht mit Cyansilber.

Kupfercyanür nimmt aus einer ätherischen Lösung von Äthylcarbylamin davon 2 Moleküle auf, aber wie der Geruch und die Analysen ergeben, ist auch hier ein allmählicher Verlust an der flüchtigen Komponente nachzuweisen.

CuCN, 2 C₂H₅.NC. Ber. Cu 31.76, C 42.21, H 5.02.
Gef. » 33.65, » 40.25, » 5.09.

Quecksilbercyanid konnte weder mit Benzonitril, noch mit Phenyl- und Äthylcarbylamin verbunden werden.

¹⁾ Ann. d. Chem. **144**, 118.

Zu beachten ist, daß die erwähnten Metalleyanide sich auch mit Blausäure nur locker (Cyansilber) oder gar nicht verbinden.

Über die zum Teil schon in den Bereich dieser Untersuchung gezogenen analogen Platin-, Palladium-, Iridium-, Eisen- und Kobaltisonitrile soll später berichtet werden.

242. Ad. Grün und P. Schacht: Zur Synthese der Fette.

I. Mitteilung: Symmetrische Glyceride.

(Eingegangen am 2. April 1907.)

In Fortsetzung der Untersuchungen des einen von uns¹⁾ haben wir eine Reihe von symmetrischen Diglyceriden und gemischten Triglyceriden synthetisiert und dabei einige prinzipiell neue Tatsachen gefunden.

1. Die Fettsäuren geben bei der Einwirkung von Glycerindischwefelsäure umso geringere Ausbeuten an Diglyceriden, je kleiner ihr Molekulargewicht ist. Die Ursache scheint ganz allgemein die zu sein, daß die betreffenden Glyceride sofort mit den freien Säuren zu Additionsverbindungen — sauren Estern — zusammen treten, so daß weitere Esterifizierung verhindert wird. Die Tendenz zur Bildung solcher Komplex-Verbindungen nimmt anscheinend mit steigendem Molekulargewicht ab.

Es ist uns in der Tat gelungen, als Hauptprodukt der Einwirkung von Myristinsäure auf Glycerindischwefelsäure die

Verbindung $[C_3H_5(OH)(O.CO C_{13}H_{27})_2 + 2 C_{13}H_{27}.COOH]$ zu charakterisieren, und wir sind im Begriffe, Analoga derselben darzustellen.

2. Duffy²⁾ und Heintz³⁾ haben schon vermutet, daß in erstarrten Schmelzflüssen von Glyceriden (speziell bei Tristearin), welche doppelten Schmelzpunkt zeigen, »isomere Modifikationen« vorhanden sind. O. Lehmann⁴⁾ hat angenommen, daß solche Verbindungen Gemische von »stabilen und labilen Modifikationen« seien. Diese Erklärung wurde später nicht mehr allgemein akzeptiert⁵⁾, doch

¹⁾ Diese Berichte **38**, 2284 [1905].

²⁾ Jahresber. **1852**, 507.

³⁾ Pogg. Ann. **84**, 221; Jahresber. **1849**, 342; **1854**, 447.

⁴⁾ Molekularphysik, I. Bd. 198.

⁵⁾ Guth, Zeitschr. für Biol. **44**, 78 [1902], erklärt das doppelte Schmelzen als physikalisches Phänomen.