

Beim Erhitzen des Hydrazons in Eisessig fällt das

Dinitro-brom-resacetophenon-azin (Dimethyl-bis-bromdinitrodioxyphenyl-azimethylen), $C_6Br(NO_2)_2(OH)_2C(CH_3):N:N:C(CH_3).C_6Br(NO_2)_2(OH)_2$, als gelbe Krystallmasse aus, die, aus Nitrobenzol umkrystallisiert, bei etwa 320° schmilzt.

0.1786 g Sbst.: 0.2005 g CO_2 , 0.0364 g H_2O . — 0.1065 g Sbst.: 11.85 ccm N (19° , 746 mm). — 0.1459 g Sbst.: 0.0876 g AgBr.

$C_{16}H_{10}N_6Br_2O_{12}$. Ber. C 30.09, H 1.56, N 13.16, Br 25.07.

Gef. » 30.61, » 2.26, » 12.55, » 25.61.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

273. K. A. Hofmann und J. v. Narbutt: Verbindungen von Platinchlorür mit Di-cyclopentadien.

[Mitteilung aus d. Chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. April 1908.)

Wie K. A. Hofmann und Julius Sand¹⁾ feststellten, verbindet sich Quecksilberchlorid in wäßriger Lösung mit Äthylen nicht zu Chlorquecksilberchloräthan, sondern unter Austritt von Salzsäure und Eintritt von Hydroxyl oder Sauerstoff zu Chlorquecksilber-äthanol oder -äthyläther. Auch aus alkoholischen Lösungen von Quecksilberchlorid und Dicyclopentadien erhielten Hofmann und E. Seiler²⁾ nicht die erwartete Anlagerungsverbindung $ClHg.C_{10}H_{12}.Cl$, sondern deren Äther $ClHg.C_{10}H_{12}.OR$, wo für R die Methyl-, Äthyl- oder Amylgruppe zu setzen ist.

Neuerdings haben wir gefunden, daß auch Platinchlorür mit Dicyclopentadien in Gegenwart von wäßrigen Alkoholen ähnlich reagiert, nämlich unter Austritt von Salzsäure die Äther $ClPt.C_{10}H_{12}.OCH_3$, sowie $ClPt.C_{10}H_{12}.OC_2H_5$ liefert, deren große Beständigkeit gegen Ammoniak und namentlich gegen Salzsäure zur Annahme der festen Bindungen $ClPt.C\dot{H}.H\dot{C}.OR$ führt. Das gleichfalls isolierte einfache Platinchlorür-dicyclopentadien $ClPt.C_{10}H_{12}.Cl$ wird von kochendem Alkohol wohl gelöst, aber nicht in den Äther übergeführt, woraus zu schließen ist, daß die genannten Äther nicht aus dieser Verbindung sekundär entstehen, sondern daß Platinchlorür-chlorkalium vor der Anlagerung durch die Alkohole eine der Hydrolyse entsprechende teilweise Spaltung erfährt und so die Teile $ClPt.$ und $RO.$ an die Doppelbindung des Kohlenwasserstoffs treten. Damit steht im Einklang der

¹⁾ Diese Berichte 33, 1340 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 39, 3187 [1906].

sehr langsame Reaktionsverlauf und das erwähnte analoge Verhalten des Quecksilberchlorids.

Zur Darstellung von Methoxy-chlorplato-dicyclopentadien mischt man die Lösungen von 4 g Kaliumplatinchlorür in 50 ccm Wasser und von 4 ccm Dicyclopentadien in 100 ccm Methylalkohol, wobei teilweise Fällung des Kaliumchloroplatinits eintritt. In dem Grade, als dessen rötliche Farbe verblaßt, geht die Anlagerung unter Austritt von Chlorkalium und Salzsäure vor sich. Um diesen Vorgang bei 15° zu Ende zu bringen, sind mehrere Wochen erforderlich. Bei 40° und unter öfterem Umschütteln gelangt man binnen einiger Tage zum Ziel. Alsdann wird durch viel Wasser die Verbindung samt dem unverbrauchten Kohlenwasserstoff gefällt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, in Chloroform gelöst und daraus durch reinen Äther abgeschieden. Dieses Verfahren wird allenfalls wiederholt, bis die charakteristischen, blaßgelblichen, dünnen, stark irisierenden Plättchen erscheinen. Schließlich läßt man die Lösung in reinem, trockenem Chloroform langsam abdunsten.

So erhält man blaßgelbliche, fast farblose Platten, die häufig radiale Verwachsungen bilden und lebhaftere Polarisationsfarben zeigen.

0.0958 g Sbst.: 0.0474 g Pt. — 0.0923 g Sbst.: 0.0364 g AgCl nach dem Erhitzen mit Soda-Salpeter. — 0.1002 g Sbst.: 0.1238 g CO₂, 0.0388 g H₂O.

ClPt. C₁₀H₁₂.OCH₃. Ber. Pt 49.53, Cl 9.02, C 33.59, H 3.82.

Gef. » 49.48, » 9.51, » 33.69, » 4.30.

Im Capillarröhrchen beginnt die Zersetzung unter Platinausscheidung bei 190°. Nach dem Verbrennen im Luftstrom hinterbleibt ein glänzender, äußerst voluminöser Platinschwamm, der sich ganz vorzüglich zu Kontaktversuchen eignet. Methylalkohol und Äthylalkohol lösen sehr wenig, Äther gar nicht. Wasser greift auch beim Kochen nicht an. Heiße Kalilauge zersetzt langsam unter Abscheidung rötlich-brauner Flocken und Abspaltung des Kohlenwasserstoffes, der an seinem eigenartigen Geruch leicht zu erkennen ist. Der Nachweis der Methoxygruppe gelingt in der früher¹⁾ angegebenen Weise.

20-prozentige Salzsäure wirkt bei 15° sehr langsam, bei Siedehitze etwas rascher ein und verwandelt die dünnen Platten allmählich in büschelförmig vereinte, zugespitzte Prismen, die sehr wahrscheinlich mit dem Platinchlorür-di-cyclopentadien, ClPt. C₁₀H₁₂.Cl, (siehe später) identisch sind. Jedenfalls spaltet die Salzsäure, im Gegensatz zu den sonst analogen Quecksilberverbindungen, die Platodicyclopentadienbindung nicht. Daß die Methoxygruppe am Kohlenstoff und nicht am Platin sitzt, folgt aus der Beständigkeit bei wiederholtem Sieden mit Chloroform (siehe unten), sowie aus der beträcht-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3188 [1906].

lichen Widerstandsfähigkeit gegen Salzsäure. Das an Platin gebundene Chlor liefert beim Schütteln mit wäßriger Silber- oder Mercuronitratlösung sofort Chlorsilber oder Kalomel und ermöglicht die ohne Spaltung glatt erfolgende Auflösung in Ammoniakwasser.

Als Ort der Anlagerung für die beiden Gruppen ClPt. und $\text{CH}_3\text{O.}$ kommt wohl nur eine Kohlenstoffdoppelbindung des Dicyclopentadiens in Betracht, woraus die vereinfachte Strukturformel $\text{ClPt.}\dot{\text{C}}\text{H.}\dot{\text{H}}\text{C.}\text{OCH}_3$ und die Analogie mit der eingangs erwähnten Quecksilberverbindung folgt.

Unter ähnlichen Bedingungen entsteht bei der Verwendung von Äthylalkohol das Äthoxy-chlorplato-dicyclopentadien, doch erfolgt die Bildung langsamer, und die Reinigung ist wegen der vom Dicyclopentadien weniger verschiedenen Löslichkeit schwieriger. Man wäscht den durch viel Wasser gefällten Niederschlag mit Äther und krystallisiert dann wiederholt aus Chloroform. Die blaßgelblichen Prismen neigen zur Längsentwicklung und bilden häufig pinselartig vereinte, feine Nadeln mit starken Polarisationsfarben.

0.1676 g Sbst.: 0.0810 g Pt, 0.0596 g AgCl. — 0.1489 g Sbst.: 0.1956 g CO_2 , 0.0600 g H_2O .

$\text{ClPt. C}_{10}\text{H}_{12}\text{.OC}_2\text{H}_5$. Ber. Pt 47.86, Cl 8.72, C 35.38, H 4.18.
Gef. » 48.33, » 8.80, » 35.82, » 4.47.

Diese Substanz entspricht also der früher ¹⁾ beschriebenen Quecksilberverbindung $\text{ClHg. C}_{10}\text{H}_{12}\text{.OC}_2\text{H}_5$.

Über das Verhalten und über die Struktur gilt das bei der Methoxyverbindung Gesagte.

Mit Propylalkohol scheint keine analoge Verbindung zu entstehen, wenigstens nicht unter den von uns gewählten Bedingungen.

2 g Kaliumplatinchlorür, in 25 ccm Wasser und 5 ccm Normalpropylalkohol mit 2 g Dicyclopentadien in 10 ccm reinem Äther, lieferten nach 14 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur eine krystalline Ausscheidung, die nach dem Auswaschen mit Wasser und Äther aus Chloroformlösung gereinigt wurde. So erhielten wir zu runden oder büschelförmigen Aggregaten vereinte Nadeln von sehr lebhaften Polarisationsfarben.

0.1220 g Sbst.: 0.0611 g Pt, 0.0871 g AgCl. — 0.1132 g Sbst.: 0.1234 g CO_2 , 0.030 g H_2O .

$\text{ClPt. C}_{10}\text{H}_{12}\text{.Cl}$. Ber. Pt 48.94, Cl 17.81, C 30.15, H 3.01.
Gef. » 50.08, » 17.66, » 29.73, » 2.94.

20-prozentige Salzsäure bewirkt in der Kälte und auch bei minutenlangem Kochen keine Veränderung, was die Beständigkeit der Platinkohlenstoffbindung erweist. Ammoniakwasser löst sofort ohne

¹⁾ Diese Berichte 39, 3189 [1906].

Spaltung; Silber und Mercuronitrat fällen sofort Chlorsilber oder Kalomel. Methylalkohol löst auch in der Siedehitze nur wenig auf und läßt beim Erkalten die ursprünglichen Krystalle wieder erscheinen, woraus folgt, daß bei der Bildung der vorhin beschriebenen Äther nicht zuerst die Anlagerung von ClPt . und Cl . und dann der Umsatz mit dem Alkohol eintritt, sondern daß eine Spaltung des Platinchlorürs durch den Alkohol vorausgeht.

274. K. A. Hofmann und H. Wagner:
Verbindungen von Quecksilbercyanid mit Alkalien und mit Salpetersäure.

[Mitteilung aus dem Chem. Lab. d. Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. April 1908.)

Wir haben vor kurzem¹⁾ gezeigt, daß Quecksilbercyanid mit Silberacetat und Silbernitrit entgegen der allgemeinen Voraussicht sofort Cyansilber liefert, und daß Quecksilbercyanid auch sonst eine unerwartete Reaktionsfähigkeit besitzt, indem es sich mit Kalilauge zu schön krystallisierten Verbindungen zusammenlagert.

Nach den von uns ausgeführten neuen Bestimmungen des Gefrierpunkts, der Löslichkeit, Leitfähigkeit und Esterverseifung bindet Quecksilbercyanid auch in verdünnten Lösungen von Alkalien deren Hydroxylionen in beträchtlichem Maße und bildet so die komplexen Ionen $\text{HgC}_2\text{N}_2\cdot\bar{\text{O}}\text{H}$, die bei genügender Konzentration zu den festen Salzen $\text{HgC}_2\text{N}_2\cdot\text{HOK} + 1\text{H}_2\text{O}$, $\text{HgC}_2\text{N}_2\cdot\text{HONa} + 1\text{H}_2\text{O}$ werden, denen sich die alkoholhaltigen Analogen $\text{HgC}_2\text{N}_2\cdot\text{HONa} + 2\text{CH}_3\cdot\text{OH}$, $\text{HgC}_2\text{N}_2\cdot\text{HOK} + 2\text{CH}_3\cdot\text{OH}$, $\text{HgC}_2\text{N}_2\cdot\text{CH}_3\cdot\text{ONa} + \text{CH}_3\cdot\text{OH}$ und $\text{HgC}_2\text{N}_2\cdot\text{HOK} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ anschließen.

Daß Quecksilbercyanid die Alkalität verdünnter Laugen vermindert, erkennt man daraus, daß eine durch wenig Ätznatron gerötete Lösung von Phenolphthalein nach Zusatz von Quecksilbercyanid farblos wird; d. h.²⁾ man kann die Konzentration von Hydroxylionen noch unter den Wert von 10^{-6} herabdrücken.

Auf Hydrolyse kann diese scheinbar saure Wirkung des Quecksilbercyanids nicht beruhen, denn sonst müßten Kalilauge oder Natronlauge von mäßiger Konzentration das Oxyd oder Oxycyanid fällen,

¹⁾ Diese Berichte **41**, 317 [1908].

²⁾ Nernst, Theoretische Chem. **1907**, 528.