

damit ausfüllt. Die Abspaltung kann natürlich je nach der Art des Erhitzens auch allmählich bei verschiedenen Verbrennungen erfolgen. Für den Kohlenstoffverlust, den Weil bei seinen Analysen beobachtet hat, wissen wir auch keine Erklärung, jedenfalls darf man ihn nicht dem Bleisuperoxyd in die Schuhe schieben.

**189. L. Tschugaeff und W. Subbotin:  
Über isomere Platinverbindungen organischer Sulfide.**

[XVII. Mitteilung über Komplexverbindungen, aus dem Chem. Laboratorium der Kais. Universität St. Petersburg.]

(Eingeg. am 8. April 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. F. W. Hinrichsen.)

Die Verbindungen des Platinchlorürs mit organischen Sulfiden,  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{R}_2\text{S}$ , deren Studium wir namentlich den klassischen Untersuchungen Blomstrands<sup>1)</sup> und seiner Schüler, ferner denjenigen von P. Klason<sup>2)</sup> verdanken, existieren im allgemeinen in zwei isomeren Formen, welche sich durch ihre Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln auszeichnen und gewöhnlich als  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnet werden.

Sie entsprechen nach den Versuchen von P. Klason der obigen einfachen Molekularformel und lassen sich gemäß der von diesem Forscher entwickelten Ansicht<sup>3)</sup> folgendermaßen auffassen:



Nach A. Werners<sup>4)</sup> Koordinationstheorie sind sie dagegen stereoisomer, und zwar kommt der  $\alpha$ -Modifikation die *cis*-Konfiguration, der  $\beta$ -Modifikation die *trans*-Konfiguration zu.



Für eine Verbindung, nämlich für  $\text{PtCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , ist außer den obigen zwei Modifikationen sicherlich noch eine dritte unlösliche und anscheinend amorphe Modifikation von rötlicher Farbe vorhanden.

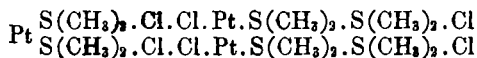
<sup>1)</sup> C. W. Blomstrand, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **27**, 161; **38**, 345, 497.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **28**, 1493 [1895]; Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **67**, 1

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **67**, 24.

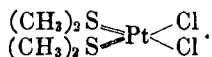
<sup>4)</sup> A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 340 u. ff.

Blomstrand und Enebuske, die Entdecker derselben, haben für diese Modifikation, welche wir im Folgenden kurzweg als  $\gamma$ -Salz bezeichnen werden, unter Vorbehalt die Formel



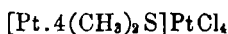
vorgeschlagen, indem sie dieselbe als eine Doppelverbindung der beiden anderen Formen ( $\alpha$  und  $\beta$ ) betrachten<sup>1)</sup>.

P. Klason<sup>2)</sup> hält dagegen das  $\gamma$ -Salz für monomer und erteilt ihm die Konstitutionsformel:



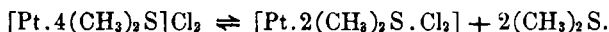
Nach der Klasonschen Auffassungsweise kann einem Körper von dieser Konstitution nur geringe Stabilität zukommen, und tatsächlich läßt sich das  $\gamma$ -Salz sehr leicht durch geringe Temperaturerhöhung, in die beiden anderen Modifikationen  $\alpha$  und  $\beta$  umwandeln.

Von Blomstrand und Klason ist auch noch eine dritte Möglichkeit in Betracht gezogen worden, nämlich daß das  $\gamma$ -Salz ein Analogon des grünen Magnusschen Salzes vorstellen und die Konstitution



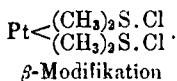
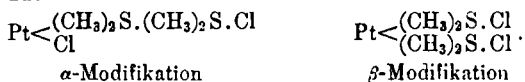
haben könnte. Diese Möglichkeit wurde aber von den genannten Forschern dadurch beseitigt, daß ein Versuch, ein Komplexsalz von dieser Formel aus  $[\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}] \text{Cl}_2$  und Kaliumchloroplatinat synthetischem Wege darzustellen, zwar zum  $\gamma$ -Salz führte, daneben aber beträchtliche Mengen der beiden gelben Modifikationen  $\alpha$  und  $\beta$  als Nebenprodukte lieferte.

Dieser Einwand erscheint aber aus dem Grunde nicht stichhaltig, weil zu dem betreffenden Versuche nicht die reine Verbindung  $[\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}] \text{Cl}_2$  benutzt werden konnte, sondern eine Lösung, in welcher sich das Tetrasulfidsalz mit seinen Dissoziationsprodukten im Gleichgewichte befindet:



Durch die Gegenwart dieser Dissoziationsprodukte dürften aber auch die eben erwähnten Nebenreaktionen in ausreichender Weise erklärt werden.

<sup>1)</sup> Diesen letzteren kommt nach Blomstrand (loc. cit.) die folgende Konstitution zu:



<sup>2)</sup> a. a. O.

Gelegentlich einer Untersuchung über komplexe Verbindungen organischer Dithioverbindungen haben wir eine Beobachtung gemacht, welche uns veranlaßte, das Studium des roten  $\gamma$ -Salzes wieder aufzunehmen. Letzteres wurde nach dem Vorgang von Enebuske durch ca. 1-stündiges Schütteln einer kalten, verdünnten (etwa 2—3 proz.) Chloroplatinlösung mit der theoretischen Menge (1 Mol.) Methylsulfid erhalten und durch nachträgliches Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Chloroform gereinigt.

Wird das  $\gamma$ -Salz mit der wäßrigen Lösung des I. Chlorid von Reiset zusammengebracht, so geht die rötliche Farbe beim Umschütteln nach ein paar Minuten in grün über. Nach 3—4-stündigem Schütteln auf der Schüttelmaschine ist die Reaktion jedenfalls beendet. Der von der Lösung abfiltrierte, mit Wasser, Alkohol und Chloroform gewaschene Niederschlag erwies sich bei näherer Untersuchung als analysenreines Magnus-Salz,  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{PtCl}_4$ .

0.1451 g Sbst.: 0.0939 g Pt. — 0.1928 g Sbst.: 16.5 ccm N ( $22^\circ$ , 754 mm).

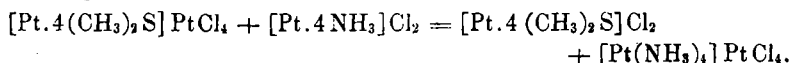
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$ . Ber. Pt 64.97, N 9.37.

Gef. » 64.71, » 9.56.

Auch durch ihr Verhalten gegenüber Silbernitrat (Bildung von lachsfarbenem Silberchloroplatin) läßt sich die Substanz als grünes Magnus-Salz identifizieren.

In dem Filtrate vom Magnus-Salz konnten, außer etwas überschüssigem Platotetramminchlorid, Methylsulfid und Platodimethylsulfidchlorid unschwer nachgewiesen werden.

Diese Resultate machen den Schluß vollkommen berechtigt, daß das  $\gamma$ -Salz nicht anders als ein Analogon des Magnusschen Salzes aufgefaßt werden kann. Ein annähernd quantitativ ausgeführter Versuch zeigte in der Tat, daß die obige Umwandlung nach der folgenden Gleichung stattfindet:

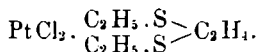


Die beiden anderen Isomeren der Methylsulfidverbindung ( $\alpha$  und  $\beta$ ) bzw. deren Gemisch zeigt, mit einer Lösung des Reisetschen I. Chlorids zusammengebracht, keine sichtbare Reaktion, und keine Spur Magnus-Salz wird hierbei gebildet.

Ganz ähnliche Verhältnisse liegen bei den Platinverbindungen der organischen 1.2-Dithioglykoläther von der allgemeinen Formel  $\text{R}.S.\text{CH}_2.\text{CH}_2.S.\text{R}$ , vor.

Wird die Äthylverbindung der Reihe ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ) (1 Mol.) mit verdünnter Kaliumchloroplatinlösung (1 Mol.) während etwa einer Stunde bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, der entstandene Niederschlag

von der fast farblosen Lösung abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen, so erhält man einen fleischfarbenen Körper, welcher unter dem Mikroskop kleine Prismen oder Nadelchen aufweist und in den üblichen Solvenzien, auch in Chloroform, so gut wie unlöslich ist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel



0.2274 g Sbst.: 0.1058 g Pt. — 0.1891 g Sbst.: 0.1316 g AgCl. — 0.2107 g Sbst.: 0.2335 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. Pt 46.84, Cl 17.05, S 15.42.

Gef. » 46.53, » 17.21, » 15.22.

Wird das rote Isomere der Dithioverbindung mit wäßriger Lösung des I. Reisetzen Salzes geschüttelt, so erfolgt anscheinend noch leichter als bei dem  $\gamma$ -Salz die Bildung des grünen Salzes von Magnus. Das zweite Reaktionsprodukt bleibt in Lösung und stellt die Verbindung des Platinchlorürs mit 2 Mol. Dithioglykoläther vor.

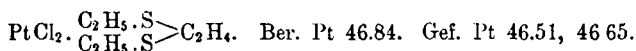
Auch in diesem Falle wurde die Umsetzung quantitativ verfolgt und das entsprechende Magnus-Salz, welches sich als vollkommen schwefelfrei erwies, durch Analyse indentifiziert.

0.1444 g Sbst.: 0.0933 g Pt.

Ber. Pt 64.97. Gef. Pt 64.61.

Erwärmt man die rote Verbindung mit etwas Wasser, so geht sie allmählich in einen gelben Körper von derselben Zusammensetzung über, allerdings bei weitem nicht so leicht wie in dem Fall des  $\gamma$ -Salzes.

0.1032 g Sbst.: 0.0480 g Pt. — 0.1567 g Sbst.: 0.0731 g Pt.

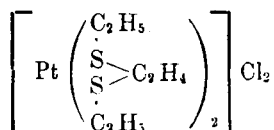


Dieselbe Umwandlung findet beim Erwärmen der roten Modifikation in trockenem Zustande erst bei 136.5° statt, ist dann aber in kurzer Zeit beendet.

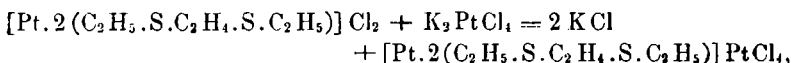
Die gelbe Modifikation schmilzt bei 188° und zeigt mit dem Reisetzen Salze keine merkliche Reaktion.

Das gelbe Chlorid kann man auch unmittelbar aus Kaliumchloroplatinid und Disulfid darstellen, falls man die beiden Verbindungen auf einander (in Gegenwart von Wasser) bei Siedehitze einwirken läßt, ferner wenn man das rote Isomere in Gegenwart von überschüssiger Dithioverbindung in Wasser auflöst und durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade den Dithioglykoläther abdunsten läßt.

Wird die bei dieser letzteren Reaktion als Zwischenprodukt entstehende Verbindung



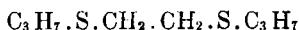
in wäßriger Lösung mit Kaliumchloroplatinat zusammengebracht, so entsteht unmittelbar das rote Salz:



dessen Konstitution sich somit auch auf dem Weg der Synthese bestätigen läßt. Offenbar haben wir es hier mit einem Analogon des  $\gamma$ -Salzes und zugleich des grünen Salz von Magnus zu tun.

Der Umstand, daß die Synthese der roten Modifikation im Fall der Dithioverbindung in glatter Reaktion erfolgt, hat wohl in der größeren Beständigkeit seinen Grund, welche den Komplexverbindungen der 1.2-Dithioglykoläther im Vergleich zu denjenigen der Monosulfide zukommt, wie der eine von uns vor kurzem feststellen konnte<sup>1)</sup>.

Schließlich sei noch erwähnt, daß sich die *n*-Propylverbindung



in ganz analoger Weise gegenüber dem Kaliumchloroplatinat verhält, indem zunächst eine rote Verbindung entsteht, welche bei höherer Temperatur in eine gelbe Modifikation umgewandelt wird und mit dem Reisetischen Chlorid das Magnussche Salz gibt. Sonderbarerweise entsteht aber hierbei zunächst die von Jörgensen und Sörensen<sup>2)</sup> beschriebene rote Modifikation des Magnusschen Salzes, welche im Laufe der Zeit, schneller beim Erwärmen, in die gewöhnliche grüne Form umgewandelt wird.

Die Hauptergebnisse der im Obigen kurz beschriebenen Versuche lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Es wurde die Konstitution des  $\gamma$ -Salzes<sup>a</sup> ermittelt.
2. Es ist nachgewiesen worden, daß in der Reihe der Platinverbindungen organischer Sulfide (und vor allem der 1.2-Dithioglykoläther) nach dem Typus des Magnusschen Salzes zusammengesetzte Verbindungen mit 2 komplexen Ionen existenzfähig sind.
3. Monomere Verbindungen von derselben Zusammensetzung scheinen dagegen nur in einer einzigen Form zu existieren, in ganz ähnlicher Weise wie es bei der entsprechenden Verbindung des

<sup>1)</sup> L. Tschugaeff, diese Berichte **41**, 2222 [1908].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. **48**, 441.

Äthylendiamids der Fall ist. Falls dieses Resultat sich bestätigen sollte, so hätten wir hier ein neues Argument zugunsten der Werner'schen Auffassungswiese derartiger Verbindungen, für welche ebenso, wie z. B. beim Maleinsäureanhydrid, nur eine einzige, nämlich die *cis*-Konfiguration, wegen des cyclischen Baues des Moleküls existenzfähig erscheint.

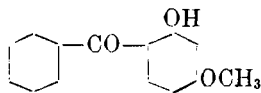
St. Petersburg, März 1910.

**190. Hugo Kauffmann und Paul Pannwitz:  
Derivate des Resorcins.**

(Eingegangen am 9. April 1910.)

Um weitere Erfahrungen über die Reduzierbarkeit substituierter Triphenylcarbinole zu sammeln<sup>1)</sup>, haben wir das 2,4-Dimethoxytriphenylcarbinol dargestellt. Wir haben bei dieser Gelegenheit zugleich auch das 2,4-Dimethoxy-benzophenon, aus dem das Carbinol mit Magnesiumbrombenzol entsteht, etwas näher studiert.

Das 2,4-Dimethoxy-benzophenon bildet sich in guter Ausbeute aus Resorcindimethyläther und Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Seine Konstitution ergibt sich sehr einfach daraus, daß beim Verseifen mit Aluminiumchlorid das schon von Döbner<sup>2)</sup> und ferner von Komarowsky und v. Kostanecki<sup>3)</sup> untersuchte Benzoresorcinn entsteht. Das Hauptprodukt dieser Verseifung ist der Monomethyläther des Benzoresorcins, dem wahrscheinlich die Konstitution:



zukommt. Dieser Monomethyläther ist nur schwach gelblich, vielleicht sogar weiß, während der analoge, ihm isomere Äther des Benzohydrochinons, den H. Kauffmann und A. Grombach herstellten und beschrieben<sup>4)</sup>, im Vergleiche dazu intensiv gelb erscheint. Es dürfte hier wieder der Verteilungssatz der Auxochrome hereinspielen, nach welchem

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 2702 [1905]; **41**, 4423 [1908].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **210**, 256 [1881].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **27**, 1997 [1894], siehe auch E. Fischer, Ann. d. Chem. **371**, 303 [1910].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **344**, 47 [1894]. Dieser isomere Äther schmilzt bei 83–84° und nicht, wie versehentlich angegeben wurde, bei 78°.