

löslich sind. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte schwer, in der Wärme leicht mit schwach gelber Farbe.

Anthrachinon-2.3-fluorenon (Formel IV)
(Phthalyl-2.3-fluorenon).

1.65 g 2-Amino-3-benzoyl-anthrachinon wurden in 16.5 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, und eine Lösung von 0.4 g Natriumnitrit in 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte hinzugefügt und ca. $\frac{1}{4}$ Stunde stehen gelassen. Dann wurde die Lösung unter äußerer Kühlung mit Eis versetzt, und dafür Sorge getragen, daß die Temperatur nicht über 35° stieg, wobei sich die Diazoverbindung in Form eines gelbroten Niederschlages ausschied. Als dessen Menge nicht mehr zunahm, wurde die Mischung mit wenig Naturkupfer C versetzt und auf dem Wasserbade während ca. $1\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt. Bei ca. 80° begann eine lebhafte Stickstoff-Entwicklung, und mit dem Fortschreiten der Reaktion nahm die Masse eine hellere Farbe an, bis sie schließlich schwach gelb wurde. Die Ausbeute betrug 1.55 g vom Schmp. $335-340^{\circ}$.

Aus Nitrobenzol krystallisiert das Anthrachinon-2.3-fluorenon in schwach rotgelben Nadeln, die bei 351° (korr. 365°) schmelzen.

0.1304 g Sbst.: 0.3876 g CO_2 , 0.0426 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (310.09). Ber. C 81.29, H 3.25.

Gef. » 81.07, » 3.65.

Das Anthrachinon-2.3-fluorenon ist in Alkohol, Benzol, Toluol, Eisessig so gut wie unlöslich; in Nitrobenzol und in Pyridin ist es mit schwach gelber Farbe ziemlich löslich. Konzentrierte Schwefelsäure wird tiefrot gefärbt. Mit Hydrosulfit entsteht eine grüne Küpe, aus welcher Baumwolle ähnlich gefärbt wird. Die Farbe geht beim Verhängen in ein sehr schwaches, alkalibeständiges Gelb über.

85. L. Tschugaeff und P. Teearu:
Über Platinverbindungen der Isonitrile.

(Eingegangen am 2. Februar 1914.)

Vor etwa 10 Jahren wies L. Ramberg nach¹⁾, daß Platinchlorür mit Phenyl-carbylamin zwei isomere Verbindungen eingeht: eine violette, anscheinend amorphe und eine gelblichweiße, krystallinische (Schmp. $257-258^{\circ}$). Die erstere, welche bald darauf unabhängig von Hofmann und Bugge²⁾ erhalten worden ist, zeichnet sich durch

¹⁾ Vergl. B. 40, 2578 [1907].

²⁾ B. 40, 1772 [1907].

Unlöslichkeit in üblichen Lösungsmitteln aus, wogegen die gelbe Modifikation, wenn auch nicht besonders leicht in Benzol, Aceton und Chloroform löslich ist. Für die gelblichweiße Verbindung konnte demnach auch das Molekulargewicht nach der Siedemethode bestimmt und auf diesem Wege die Formel $\text{PtCl}_2, 2\text{C}_6\text{H}_5.\text{NC}$ festgestellt werden.

Eine auffallende Eigenschaft der violetten Verbindung besteht darin, daß sie bei 110—115° oder bei anhaltendem Kochen mit Chloroform in die gelbe umgelagert wird. Ramberg bemerkt, daß die violette Modifikation »am nächsten der lichtroten, amorphen Verbindung Enebuskes $[\text{Pt}(\text{CH}_3.\text{S}.\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2]_x$ analog zu sein scheint¹⁾«, ohne indessen über ihre Konstitution bestimmte Ansichten auszusprechen.

Zur Zeit des Erscheinens der Rambergschen Arbeit wußte man über die chemische Natur des sogenannten γ -Salzes von Blomstrand und Enebuske so gut wie gar nichts. Erst neuerdings ist ihre Konstitution, und zwar in unserem Laboratorium aufgeklärt worden²⁾. Es hat sich nämlich erwiesen, daß die betreffende Verbindung, ebenso wie eine Reihe analoger, von den 1.2- und 1.3-Dithioäthern sich ableitender Verbindungen dem grünen Magnusschen Salz entsprechen und die Konstitution $[\text{Pt}.\text{4S}'][\text{PtX}_4]$ bzw. $[\text{Pt}.\text{2S}'''][\text{PtX}_4]$ besitzen³⁾.

Es lag deshalb auf der Hand nachzuprüfen, ob die formelle Analogie, welche zwischen dem γ -Salz und der violetten Verbindungen von Ramberg in der Hinsicht besteht, daß sich in beiden Fällen beim Erwärmen die unbeständige Form zu einer stabileren, löslicheren und heller gefärbten überführen läßt, auch in der Konstitution der betreffenden Körper ihren Ausdruck findet.

Um diese Frage zu beantworten, haben wir uns zunächst derselben Methode bedient, welche dem einen von uns bereits in analogen Fällen gute Dienste geleistet hatte. Es hat sich hierbei erwiesen, daß die rotvioletten Isomeren in der Tat bimolekular sind und das Radikal PtCl_4 enthalten entsprechend der Formel $[\text{Pt}.\text{4RNC}]\text{PtCl}_4$.

Versetzt man die nach Ramberg hergestellte und in wäßrigem Alkohol suspendierte rotviolette Verbindung $(\text{PtCl}_2, 2\text{C}_6\text{H}_5.\text{NC})_x$ mit dem Chlorid der I. Reiserschen Base, so tritt namentlich beim Erwärmen Isonitril-Geruch auf, und grünes Magnussches Salz scheidet sich in theoretischer Menge ab. (0.1530 g des Magnusschen Salzes aus 0.2500 g der violetten Verbindung statt der berechneten 0.16 g.)

¹⁾ J. pr. [2] 38, 358 [1888].

²⁾ B. 48, 1200 [1910]; Z. a. Ch. 82, 401 [1912]; 83, 8 [1913]; C. r. 154, 33 [1912].

³⁾ S' steht hierbei für R_2S , S'' für $\text{R}.\text{S}(\text{CH}_2)_n.\text{S}.\text{R}$.

Das grüne Salz reagierte mit Silbernitrat unter Blaubrotfärbung nach der Gleichung:

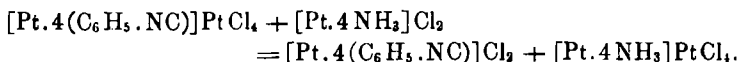


Seine Analyse ergab:

0.1530 g Sbst.: 0.0989 g Pt.

Ber. Pt 64.97. Gef. Pt 64.64.

Obschon es uns, wohl wegen der stattgefundenen Verharzung, nicht gelingen wollte, das zweite Reaktionsprodukt (die Verbindung $[\text{Pt.4}(\text{C}_6\text{H}_5.\text{NC})]\text{Cl}_2$ bzw. deren Zersetzungsprodukte) zu fassen, wird es dennoch kaum irgend einem Zweifel unterliegen, daß in diesem Falle ebenso wie bei den früher untersuchten Platosulfid-Verbindungen ein Chloroplatinat von der Konstitution $[\text{Pt.4C}_6\text{H}_5.\text{NC}]\text{PtCl}_4$ vorliegt, welches sich mit dem I. Salz von Reiset nach der Gleichung umsetzt:



In ganz ähnlicher Weise wie die Verbindungen des Phenylisonitrils verhalten sich gegenüber den Salzen der I. Reisetischen Base die entsprechenden Derivate aliphatischer Isonitrile, welche von uns zum ersten Male untersucht worden sind. Vorläufig haben wir Versuche mit Methyl- und *tert.*-Butyl-carbylamin angestellt.

Wird Ammonium- bzw. Kalium-chloroplatinat in möglichst konzentrierter, wäßriger Lösung mit der berechneten Menge (2 Mol.) Methyl-carbylamin unter Kühlung versetzt, so erwärmt sich die Flüssigkeit, ihre Farbe verblaßt ein wenig und unmittelbar darauf findet eine reichliche Krystallisation statt. Die abfiltrierten Krystalle wurden mit etwas eiskaltem Wasser, danach mit Alkohol ausgewaschen und an der Luft bzw. über Schwefelsäure getrocknet.

0.1606 g Sbst.: 0.0898 g Pt. — 0.4100 g Sbst.: 29.7 ccm N (22°, 755 mm).

$[\text{Pt.4}(\text{CH}_3.\text{NC})]\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 56.22, N 8.07.

Gef. » 55.91, » 8.11.

Die Verbindung bildet kleine Täfelchen von für die Chloroplatinate charakteristischer fleischroter Farbe, ist verhältnismäßig leicht löslich in Wasser, dagegen kaum löslich in Alkohol.

Aus warmem Wasser läßt sie sich vorsichtig umkrystallisieren.

Beim Erwärmen für sich auf höhere Temperatur wandelt sich der rote Körper in eine isomere farblose Modifikation um, welche bei 232° schmilzt. Diese Umwandlung verläuft sehr schnell bei 145—150°, und zwar läßt man sie sich am besten in einer zugeschmolzenen Röhre abspielen. Durch besondere Versuche konnte festgestellt werden, daß hierbei kein merklicher Gewichtsverlust stattfindet (z. B. verloren 0.0760 g Sbst. kaum 0.0002 g).

Dieselbe farblose Modifikation läßt sich auch durch anhaltendes Kochen der roten Verbindung mit Chloroform oder auch durch längeres Verweilen derselben mit der Mutterlauge, aus welcher sie sich bei ihrer ursprünglichen Bildung abgeschieden hat, erhalten.

0.1423 g Sbst.: 0.0801 g Pt. — 0.2199 g Sbst.: 0.1234 g Pt. — 0.0623 g Sbst.: 0.0247 g Pt. — 0.1620 g Sbst.: 11.7 ccm N (20°, 752.5 mm).

[Pt.2(CH₃.NC)]Cl₂. Ber. Pt 56.22. N 8.07.

Gef. » 56.28, 56.11, 55.70, » 8.14.

Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser, etwas besser dagegen in heißem Weingeist und Chloroform. Aus letzterem Lösungsmittel läßt sie sich in prismatischen Krystallen erhalten. Ihr Schmp. liegt bei 233° (u. Zersetzung).

Die gegenseitigen Beziehungen und die Konstitution der beiden Verbindungen ergeben sich unmittelbar aus ihrem chemischen Verhalten.

Wird die rote Modifikation in wäßriger Lösung mit dem Chlorid der I. Reisetschen Base versetzt, so scheidet sich sofort das grüne Magnussche Salz in theoretisch berechneter Menge ab.

0.1624 g Sbst.: 0.1050 g Pt.

[Pt.4NH₃]PtCl₄. Ber. Pt 64.97. Gef. Pt 64.66.

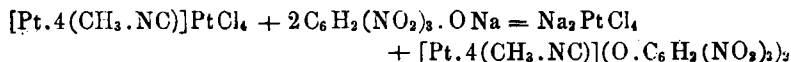
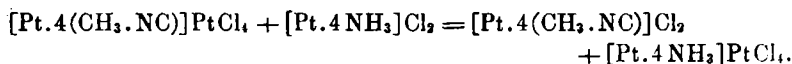
Anderseits bewirkt Natriumpikrat in konzentrierten Lösungen der roten Modifikation eine reichliche Ausscheidung des krystallinischen Pikrats, [Pt.4(CH₃.NC)](O.C₆H₂(NO₂)₂)₂. Zur Analyse wurde der Körper mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen und über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0.1256 g Sbst.: 0.0307 g Pt.

[Pt.4(CH₃.NC)](O.C₆H₂(NO₂)₂)₂. Ber. Pt 23.94. Gef. Pt 24.44.

Somit ist die Konstitution der roten Verbindung in Bezug auf die Natur des Anions, ebenso wie in Bezug auf die Natur des Kations in ganz überzeugender Weise festgestellt.

Offenbar finden die beiden letzteren Reaktionen gemäß den folgenden Gleichungen statt:



Der roten Verbindung wird demnach auch in diesem Falle die Formel eines Chloroplatinits, [Pt.4(CH₃.NC)]PtCl₄ zukommen.

Was die farblose Modifikation anbetrifft, so verhält sie sich gegenüber dem Reisetschen Salz ebenso wie gegenüber Natrium-

pikrat vollkommen negativ. Höchstwahrscheinlich entspricht ihr die monomere Formel $[\text{Pt} \cdot 2(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})]\text{Cl}_2$.

Mit dieser Annahme stimmt, abgesehen von den Bildungsweisen der farblosen Verbindung, auch ihr sonstiges chemisches Verhalten vollkommen überein.

Wird nämlich der farblose Körper mit überschüssigem Methyl-carbylamin und Wasser geschüttelt, so löst er sich farblos auf, und zwar zeigt die erhaltene Lösung die sämtlichen Reaktionen, welche für das Ion $[\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3 \cdot \text{NC})]$ charakteristisch sind. Insbesondere wird sie auch durch Natriumpikrat¹⁾ gefällt, indem die bereits im obigen erwähnte krystallinische Verbindung $[\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3 \cdot \text{NC})](\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2)_2$ entsteht.

Läßt man in der eben angegebenen Weise *tert.*-Butyl-carbylamin, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{NC}$, auf Ammoniumchloroplatinid einwirken, so scheidet sich sofort ein reichlicher, krystallinischer Niederschlag ab, der aus mikroskopischen, hochroten Nadelchen besteht und in Wasser kaum löslich ist. Die mit Wasser ausgewaschene und im Exsiccator getrocknete Substanz ergab wiederum auf die Zusammensetzung $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NC}$ stimmende Zahlen:

0.1608 g Sbst.: 0.0722 g Pt. — 0.2004 g Sbst.: 12.3 ccm N (20.5°, 752 mm). — 0.3437 g Sbst.: 20.9 ccm N (22.5°, 752.5 mm).

$[\text{Pt} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NC})]\text{Cl}_2$. Ber. Pt 45.16, N 6.48.

Gef. » 44.90, » 6.89, 6.76.

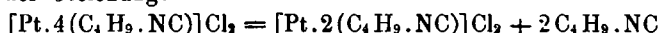
Auch in diesem Falle konnte der Beweis erbracht werden, daß die rote Verbindung dimer ist und der Formel $[\text{Pt} \cdot 4(\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NC})]\text{PtCl}_2$ entspricht, denn, mit dem I. Reisetzen Chlorid und mit Wasser zusammengebracht, liefert dieselbe sofort grünes Salz von Magnus. Andererseits löst sich der rote Körper bei Gegenwart von überschüssigem Carbylamin in kaltem Wasser farblos auf, und aus der entstandenen Lösung fällt Natriumpikrat die allerdings sehr unbeständige Verbindung $[\text{Pt} \cdot 4(\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NC})](\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2)_2$ als krystallinischen Niederschlag von gelber Farbe aus.

Vorläufig ist es uns noch nicht gelungen, die monomere Modifikation $[\text{Pt} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NC})]\text{Cl}_2$ in einheitlichem Zustande zu erhalten. Wird die rote Modifikation auf höhere Temperatur erhitzt, so tritt

¹⁾ Im Natriumpikrat (bezw. in andren, leicht löslichen Pikraten), liegt wie im hiesigen Laboratorium von dem einen von uns gemeinschaftlich mit Hrn. W. Chlopin (vergl. eine demnächst in der Z. a. Ch. erscheinende Arbeit) festgestellt worden ist, ein recht empfehlenswertes Reagens vor, welches die Gegenwart koordinativ gesättigter Anionen, z. B. $[\text{Pt} \cdot 4\text{a}]$, $[\text{Pt} \cdot 4\text{R}_2\text{S}]$, $[\text{Co} \cdot 6\text{a}]$ usw. durch Überführung in charakteristische, schwerlösliche Pikrate festzulegen gestattet.

plötzlich Entfärbung auf, wohl wegen der stattgefundenen Umlagerung. Doch verläuft letztere keineswegs glatt, und das Reaktionsprodukt wird durch Nebenprodukte verunreinigt. Bei weiterem Erhitzen erleidet das Produkt tiefgreifende Zersetzung.

Auch aus der obigen, die Verbindung $[\text{Pt}.4(\text{C}_4\text{H}_9.\text{NC})]\text{Cl}_2$ enthaltenden Lösung läßt sich, etwa durch Erwärmen, die monomere Modifikation nicht herstellen, da in diesem Falle die Reaktion, welche nach der Gleichung:



stattfinden sollte, in einer andren Richtung verläuft, und zwar unter Bildung von sehr interessanten Produkten, worüber demnächst Näheres mitgeteilt werden soll.

Schließlich sei noch erwähnt, daß den bei der Einwirkung aliphatischer ebenso wie aromatischer Carbylamine auf lösliche Bromoplatinite (z. B. auf K_2PtBr_4) entstehenden Körpern¹⁾ eine mit den in der vorliegenden Mitteilung beschriebenen komplexen Chloroplatiniten ganz analoge Konstitution $[\text{Pt}.4(\text{R}.\text{NC})]\text{PtBr}_4$ zukommt, und zwar konnte der Beweis hierfür in ganz ähnlicher Weise wie bei diesem letzteren erbracht werden.

86. C. Harries: Bemerkungen zu der Arbeit von G. Steimmig: Beiträge zur Kenntnis des synthetischen Kautschuks aus Isopren.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 10. Februar 1914.)

G. Steimmig²⁾ hat aus seinem Befund bei der Untersuchung der Spaltungsprodukte der Ozonide verschiedener künstlicher Kautschukarten aus Isopren allgemeine Schlüsse gezogen, die nach meinen Erfahrungen zu weit gehen und deshalb nicht unwidersprochen bleiben dürfen.

Ich will mich nicht weiter mit der Frage beschäftigen, ob Steimmig meine Darlegungen³⁾, inwiefern die künstlichen Kautschukarten als rein anzusprechen sind oder Gemenge darstellen, in hinreichender Weise in seiner Publikation berücksichtigt hat. Er stützt sich im wesentlichen auf den Wortlaut meines Vortrages in Freiburg, ohne dabei zu verweilen, daß ich meine ziemlich ausführlichen An-

¹⁾ L. Ramberg, B. 40, 2578 [1897].

²⁾ B. 47, 350 [1914].

³⁾ A. 383, 191, 198, 199, 201 ff. [1911].