

378. L. Tschugaeff und P. Teearu: Über Platin-Verbindungen der Isonitrile, welche ein Cyan-Radikal enthalten.

(Eingegangen am 20. Juli 1914.)

In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung¹⁾ ist der Beweis erbracht worden, daß bei Zusammenbringen von Isonitrilen (Is) mit löslichen Chloroplatiniten bikomplexe Verbindungen $[\text{Pt.4[Is]PtCl}_4]$ entstehen, welche, wie bereits von Ramberg für den Fall des Phenylcarbylamins festgestellt worden, durch Erhitzen in die monomere Form $[\text{Pt.2IsCl}_2]$ umgelagert werden. Nur bei der *tert.*-Butylverbindung $[\text{Pt.4}(\text{CH}_3)_3\text{C.NC}]\text{PtCl}_4$ konnte eine derartige Umlagerung, wenigstens in glatter Form nicht durchgeführt werden. Die Sonderstellung, welche die *tert.*-Butylverbindung gegenüber den übrigen von uns untersuchten Carbylamin-Komplexen einnimmt, äußert sich ganz besonders prägnant in dem Verhalten, welches diese Verbindung gegenüber überschüssigem Carbylamin aufweist.

Wird nämlich $[\text{Pt.4}(\text{CH}_3)_3\text{C.NC}]\text{PtCl}_4$ mit überschüssigem Isonitril geschüttelt, so löst sich zunächst alles farblos auf; die so erhaltene Lösung, welche die Verbindung $[\text{Pt.4C}_4\text{H}_9\text{.NC}]\text{Cl}_2$ enthält, ist aber sehr wenig stabil. Nur bei 0° läßt sie sich während einiger Stunden unverändert aufbewahren, sonst zersetzt sie sich, besonders leicht beim Erwärmen und geseht zu einer gelben, prächtig fluoreszierenden Gallerte, welche bald in ein Aggregat feiner Krystallnadelchen übergeht. Der abgesaugte Niederschlag läßt sich aus Alkohol oder aus Chloroform anscheinend unverändert umkrystallisieren.

Seine Analyse führte zu dem überraschenden Resultate, daß die Substanz überhaupt kein Chlor enthält und der Zusammensetzung eines Dicyano-dicarbylamin-platins, $\text{Pt.2C}_4\text{H}_9\text{.NC}(\text{CN})_2$, entspricht.

0.2280 g Sbst.: 0.1074 g Pt. — 0.2646 g Sbst.: 0.1205 g Pt. — 0.2336 g Sbst.: 28.6 ccm N (21°, 746 mm). — 0.2069 g Sbst.: 24.6 ccm N (20°, 761 mm).

$\text{Pt.2C}_4\text{H}_9\text{.NC}(\text{CN})_2$. Ber. Pt 47.22, N 13.56.
Gef. > 47.10, 47.16, > 13.68, 13.32.

100 g Methylalkohol lösen bei 25° 0.44 g. Die molekulare Leitfähigkeit, welche nach einer in Methylalkohol bei 25° ausgeführten Messung $\mu = 0.65$ rec. Ohm beträgt ($v = 500$), deutet darauf hin, daß ein Nichtelektrolyt vorliegt.

Offenbar findet die Zersetzung der Tetraisonitril-Verbindung unter Abspaltung des Butylradikals statt, indem zunächst das *tert.*-

¹⁾ B. 47, 568 [1914].

Butylchlorid entsteht, das bekanntlich leicht von Wasser weiter hydrolysiert wird:



Tatsächlich reagiert die vom gelben Niederschlag abgetrennte Flüssigkeit sauer und enthält freie Salzsäure.

Mit diesem Befunde stehn auch das chemische Verhalten der gelben Verbindung, sowie ihre anderweitigen Bildungsweisen vollkommen in Einklang. Auf höhere Temperatur erhitzt, wird sie zuerst weiß, dann mißfarben und zersetzt sich, ohne zu schmelzen. [Hierbei entweichen nach Blausäure riechende Dämpfe, welche die Berlinerblau-Reaktion ergaben. Beim Versetzen der gelben Verbindung mit Cyankalium wird Carbylamin frei:



Ganz besonders maßgebend für die Auffassung der Verbindung als Dicyan-di-*tert.*-butyl-carbylamin-platin erscheint ihre Synthese aus Cyanplatin, Pt(CN)_2 , und Butyl-carbylamin. Läßt man die beiden letzteren Körper bei Zimmertemperatur in wäßrig-alkoholischer Lösung auf einander einwirken, so entsteht eine farblose Lösung und ein rotgefärbter Niederschlag. Aus dem Filtrat läßt sich die gelbe Verbindung durch Zusatz von Wasser abscheiden.

0.0654 g Sbst.: 0.0309 g Pt.

Ber. Pt 47.22. Gef. Pt 47.25.

Was den roten Niederschlag anbetrifft, so besteht er der Hauptsache nach aus einer Verbindung, welcher dieselbe Zusammensetzung wie dem gelben Dicyan-di-*tert.*-butyl-carbylamin-platin zukommt. Es liegen somit zwei isomere Modifikationen vor, von welchen im Folgenden die gelbe als α , die rote als β bezeichnet werden soll.

Um die β -Modifikation in reinem Zustand zu erhalten, kann man von der α -Modifikation ausgehen, indem man sie in einer größeren Menge Wasser bei Kochhitze auflöst (hierbei unterliegt die Verbindung tiefgreifender Veränderung¹⁾, welche noch nicht vollständig aufgeklärt worden ist) und die farblose Lösung mit überschüssigem Butylcarbylamin unter Zusatz von Alkohol versetzt. In viel übersichtlicherer Weise läßt sich die β -Modifikation durch Einwirkung von Butylcarbylamin auf wäßrige, mit etwas Essigsäure versetzte Lösungen

¹⁾ Die farblose Lösung enthält u. a. Ionen $[\text{Pt(CN)}_4]^{--}$, da sie mit dem I. Reisetzen Chlorid die schwer lösliche Verbindung $[\text{Pt. } 4 \text{ NH}_3][\text{Pt(CN)}_4]$ ergab. Andererseits enthält die fragliche Lösung wenigstens einen Teil des ursprünglich vorhandenen Carbylamins in einer mit Platin fest verbundenen Form, denn auf Zusatz von Cyankalium zur Lösung wird reichlich freies Carbylamin entbunden.

löslicher Cyanoplatinite (z. B. $K_2Pt(CN)_4$, $BaPt(CN)_4$ u. a. m.), eventuell unter Zusatz von etwas Alkohol erhalten:

$(2H_2Pt(CN)_4 + 4C_4H_9.NC = [Pt.4C_4H_9.NC]Pt(CN)_4 + 4HCN,$
vergl. unten).

0.2037 g Sbst.: 0.0953 g Pt. — 0.1956 g Sbst.: 0.0923 g Pt. — 0.1717 g Sbst.: 20.7 ccm N (21° , 760 mm).

[Pt.2(C₄H₉.NC)(CN)₂]_x. Ber. Pt 47.22, N 13.56.

Gef. > 46.78, 47.18, > 13.73.

Ferner kann die β -Modifikation noch durch Zusammenwirken von Butyl-carbylamin mit einer Lösung von 1 Mol. Kalium-chloroplatinat und 2 Mol. Cyankalium, in welcher wir die Existenz des gemischten Dichloro-dicyano-platinits, $K_2\left[Pt\begin{matrix} Cl_2 \\ (CN)_2 \end{matrix}\right]$ vermuten, erhalten werden.

0.1628 g Sbst.: 0.0683 g Pt.

Ber. Pt 47.22. Gef. Pt 47.54.

Gleichzeitig mit der roten Modifikation kann sich hierbei unter Umständen auch die gelbe α -Form bilden.

Die β -Modifikation stellt mikroskopische, außerordentlich schön fluoreszierende Nadelchen von hochroter Farbe vor. In trockenem Zustande zeigt die Substanz einen charakteristischen, an krystallisiertes Fuchsin erinnernden Oberflächenschimmer. Durch Erhitzen für sich oder bei längerer Einwirkung geeigneter Lösungsmittel, wie Chloroform, Alkohol usw., wird die β -Form in die gelbe α -Modifikation umgewandelt. An und für sich scheint die β -Modifikation in den eben genannten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich zu sein, sie läßt sich durch Waschen damit von beigemengter α -Form befreien. Schüttelt man nun die so gereinigte rote Modifikation mit weiteren Mengen desselben Lösungsmittels, so geht sie von neuem in Lösung, beim Verdunsten erhält man aber ausschließlich die α -Modifikation zurück.

Die scharf ausgeprägte Umlagerungsfähigkeit der β -Modifikation und ihre Bildung aus der Tetracyan-platosäure legen den Gedanken nahe, daß ein bikomplexes Salz von der Formel $[Pt.4C_4H_9.NC]Pt(CN)_4$ vorliege. Diese Vermutung scheint tatsächlich dadurch bestätigt zu werden, daß beim Versetzen der im obigen erwähnten Verbindung $[Pt.4(C_4H_9.NC)]Cl_2$ mit Kalium- bzw. Barium-Chloroplatinat sofort ein reichlicher, hochroter Niederschlag der β -Modifikation entsteht:

$[Pt.4(C_4H_9.NC)]Cl_2 + K_2Pt(CN)_4 = [Pt.4(C_4H_9.NC)]Pt(CN)_4 + 2KCl.$

Dennoch halten wir die Frage nach der Konstitution der β -Form noch nicht für definitiv gelöst.

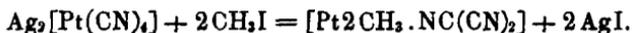
Um von anderen Carbylaminen zu den entsprechenden Dicyanoverbindungen $[Pt.2Is.(CN)_2]$ zu gelangen, geht man am zweck-

mäßigsten von der hypothetischen Verbindung $[\text{Pt} \cdot \text{Cl}_2(\text{CN})_2]_2\text{K}_2$ aus, indem man die theoretische Menge (2 Mol.) Carbylamin auf eine Lösung von 1 Mol. K_2PtCl_4 und 2 Mol. KCN einwirken läßt. Unter Verwendung von Methyl-carbylamin entsteht hierbei ein orange-gelber Niederschlag, welcher bald farblos wird. Die farblose Verbindung kann aus heißem Wasser oder aus Alkohol umkrystallisiert werden. Man erhält so schöne, verfilzte Nadelchen, welche beim Belichten mit ultravioletten Strahlen lebhaft Fluorescenz aufweisen. Ihre Analyse lieferte auf die Zusammensetzung $[\text{Pt} \cdot 2\text{CH}_3 \cdot \text{NC}(\text{CN})_2]$ stimmende Zahlen und eine ebullioskopische Bestimmung des Molekulargewichts in Methylalkohol-Lösung ergab 274, statt der für die obige einfache Formel berechneten Zahl 329. Daß ein Nichtelektrolyt vorliegt, konnte durch eine Leitfähigkeitsmessung in Methylalkohol bestätigt werden: $\mu = 0.35$ rec. Ohm bei 25° ($\nu = 500$).

Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser, ebenso wie in Chloroform, etwas leichter löslich dagegen in Methylalkohol.

100 g $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ lösen bei 25° 0.26 g. — 100 g CHCl_3 lösen bei 25° 0.0063 g (± 0.0006).

Sie zeichnet sich durch außerordentliche Beständigkeit aus, ebenso für sich wie in gelöstem Zustande und übertrifft darin bedeutend die Chloroverbindung $[\text{Pt} \cdot 2\text{CH}_3 \cdot \text{NCCl}_2]$. Unter andrem erfährt sie auf Zusatz von mehr Carbylamin keine merkliche Veränderung. Auf Zusatz von Cyankalium wird dagegen Carbylamin entbunden. Recht interessant erscheint es, daß man dieselbe Verbindung noch durch Wechselwirkung von überschüssigem Jodmethyl mit Silbercyano-platin nit herstellen kann:



Dieser Vorgang stellt ein Gegenstück dar zur eben geschilderten hydrolytischen Aufspaltung des *tert.*-Butyl-carbylamins, indem hier das Carbylamin-Molekül aus der Cyangruppe und dem Methylradikal synthetisch aufgebaut wird.

Die Reaktion vollzieht sich beim Erhitzen der Ingredienzien in Gegenwart von Äther in zugeschmolzenen Röhren auf 120 – 130° während ca. 6 Stunden. Das so erhaltene Präparat erwies sich mit dem oben beschriebenen Di-methylcarbylamin-dicyanplatin als in allen Stücken identisch. Unter andrem wurde daraus auf Zusatz von Kaliumcyanid freies Methyl-carbylamin ausgeschieden.

0.1785 g Sbst.: 0.1055 g Platin. — 0.1511 g Sbst.: 22 ccm N (18.5° , 764.5 mm).

$\text{Pt} \cdot 2\text{CH}_3 \cdot \text{NC}(\text{CN})_2$. Ber. Pt 59.28, N 17.01.

Gef. » 59.10, » 17.17.

100 g Chloroform lösen bei 25° 0.0071 g Sbst., ± 0.0007 .

In derselben Weise wie die eben beschriebene Methylverbindung kann auch das entsprechende Derivat des Äthyl-carbylamins, $[\text{Pt} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NC}(\text{CN})_2]$, dargestellt werden. Es besitzt auch ganz ähnliche Eigenschaften. Auf dessen nähere Beschreibung sei deshalb in dieser kurzen Mitteilung verzichtet.

Zusammenfassung.

1. Es wurden Verbindungen des Cyanplatins, $\text{Pt}(\text{CN})_2$, mit Carbylaminen dargestellt und näher untersucht.

2. Vom *tert.*-Butylcarbylamin lassen sich zwei isomere Verbindungen ableiten, von welchen die eine (α) monomer ist und der Formel $[\text{Pt} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NC}(\text{CN})_2]$, die andre (β) dagegen dimer und bikomplex: $[\text{Pt} \cdot 4\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NC}] \text{Pt}(\text{CN})_4$, zu sein scheint.

3. Die monomere α -Modifikation läßt sich in eigentümlicher Weise aus der Verbindung $[\text{Pt} \cdot 4\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NC}] \text{Cl}_2$ erhalten, indem die beiden Cyanogruppen durch hydrolytische Aufspaltung von zwei Carbylamin-Molekülen entstehen.

4. Vom Methyl- und Äthyl-carbylamin ließen sich vorläufig mit Sicherheit nur die monomeren Formen $[\text{Pt} \cdot 2\text{CH}_3 \cdot \text{NC}(\text{CN})_2]$ und $[\text{Pt} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NC}(\text{CN})_2]$ darstellen. Die Methylverbindung konnte auch auf dem Wege der Synthese aus Silbercyanoplatinid und Methyljodid hergestellt werden.

5. Die monomeren Formen $[\text{Pt} \cdot 2\text{Is}(\text{CN})_2]$ leiten den elektrischen Strom fast gar nicht, womit die ihnen beigelegten Kondensationsformeln bestätigt werden.

St. Petersburg, Ende Juni 1914.

379. W. Tschelinzeff und A. Terentjeff:

Über die Einwirkung von Estern auf Pyrrol-Magnesiumbromid.

(Eingegangen am 13. Juni 1914.)

Bei der Wirkung primärer und sekundärer Amine auf Magnesiumorganische Verbindungen entstehen, wie Meunier¹⁾ zuerst bewiesen hat, Magnesiumderivate der Amine durch Substitution eines mit Stickstoff verbundenen Wasserstoffatoms derselben durch den Magnesiumhalogen-Rest. Im ersten Stadium reagiert vermutlich Pyrrol mit Magnesiumorganischen Verbindungen ebenso, im zweiten Stadium aber wandert, wie B. Oddo²⁾ fand, der Magnesiumhalogen-Rest anscheinend

¹⁾ C. r. 136, 758 [1903]; Bl. [3] [1903] 29, 314.

²⁾ G. 39, I, 649.