

Die Bestimmung der Hydrolysen-Geschwindigkeit dieses Acetals hat Skrabal mit Mitarbeitern (l. c.) ausgeführt. Es werden die Werte 0.029, 0.028, 0.020, 0.014, im Mittel 0.023, angegeben. Als Mittel aus drei Messungen ergab sich für 1-n. Salzsäure $k_{25} = 50$. Bei späteren Bestimmungen wurde der Wert 56 und unter Anwendung einer Essigsäure-Acetat-Lösung mit kleiner H^+ -Konzentration der Wert 80 erhalten. Als ungefähre Wert wird 60 angenommen¹⁵). — Wir haben durch Einhalten gewisser Vorsichts-Maßregeln (Teilnahme von 3 Personen an den Messungen, sofortiges Nachspülen der Hahn-Pipette, Wirkungsdauer der Sulfit-Lösung 6 Min. usw.) Konstanten erzielt, die verhältnismäßig gut miteinander übereinstimmen, systematische Fehler aber enthalten können. Auszugsweise seien folgende Zahlen wiedergegeben:

t	x	a-x	k'_{25}	t	x	a-x	k'_{35}
0	—	14.80	—	0.0	—	14.60	—
5	4.85	9.95	0.0794	1.5	4.60	10.00	0.252
10	8.00	6.80	0.0778	3.5	8.50	6.10	0.249
15	10.05	4.75	0.0758	5.5	11.20	3.40	0.265
.....
30	13.35	1.45	0.0774	14.0	14.30	0.30	0.277
44	14.30	0.50	0.0770	18.0	14.50	0.10	0.277
∞	14.80	—	—	∞	14.60	—	—
			0.0774				0.268

$c_A = 0.0870$, $CHCl = 0.00113$, $k_{25} = 68.5$. — $c_A = 0.0840$, $CHCl = 0.00113$, $k_{35} = 237$. Die Übereinstimmung mit dem Skrabalschen Wert $k_{25} = 60$ ist als befriedigend anzusehen.

Das Diäthyl-formal (V) ist in bezug auf die Hydrolysen-Geschwindigkeit früher von Skrabal und Mitarbeitern bei 25° und von Salmi bei 25° und 35° untersucht worden (s. VIII. Mittel.). Unsere Versuche ergaben in guter Übereinstimmung mit den früheren Resultaten:

$c_A = 0.1770$, $CHCl = 0.4180$, $k_{25} = 0.01051$. — $c_A = 0.1870$, $CHCl = 0.4170$, $k_{35} = 0.0405$.

98. F. Rosenblatt und A. Schleede: Über die Isomerie der Dichloro-diammin-platine.

(Eingegangen am 14. Februar 1933.)

Die Komplexverbindungen des 2-wertigen Platins sind als das klassische Beispiel der planen (also nicht tetraedrischen) Lagerung von vier Liganden um ein Zentralatom bekannt. Begreiflicherwise erregte daher vor 7 Jahren der Versuch Reihlens¹⁾, auch diese Platinverbindungen als tetraedrisch zu erweisen, allgemeines Aufsehen, bis durch die Arbeiten von Grünberg²⁾ einerseits, Hantzsch und dem einen von uns³⁾ andererseits die Richtigkeit der alten Wernerschen Anschauungen nachgewiesen wurde. Werner hat bekanntlich die zahlreichen Isomeren vom Typus Pta_2X_2 , deren bekannteste

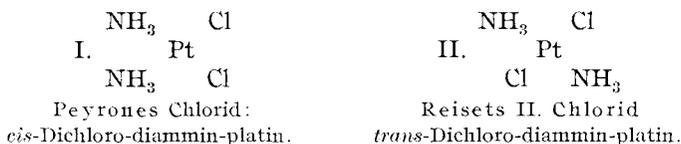
¹⁵⁾ Monatsh. Chem. **60**, 346, Fußn. 38 u. 348, Fußn. 40 [1932] werden Konstanten für Dialkyl-acetale und -butyrale mitgeteilt, die weit genauer ausgefallen sind.

¹⁾ H. Reihlen u. K. Th. Nestle, A. **447**, 211 [1926]; H. Reihlen, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **151**, 71 [1926].

²⁾ A. A. Grünberg, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **157**, 299 [1926], **164**, 207 [1927]; Helv. chim. Acta **14**, 455 [1931].

³⁾ A. Hantzsch, B. **59**, 2761 [1926]; A. Hantzsch u. F. Rosenblatt, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **187**, 241 [1930].

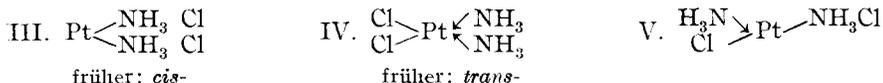
Vertreter Peyrones und Reisetts II. Chlorid $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ sind, als *cis*- und *trans*-Isomere im Sinne folgender Formelbilder erklärt:



Im letzten Jahre haben sich Angell, Drew, Cox, Pinkard und Wardlaw⁴⁾ in mehreren gemeinsamen Arbeiten wiederum mit diesen Verbindungen beschäftigt und erklären die stereochemische Deutung der Isomeren abermals als falsch. Ihre Untersuchungen gingen zunächst nicht von den obigen Ammoniak-Verbindungen $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, sondern von den beiden bisher ebenfalls als *cis*- und *trans*-isomer angesehenen Diäthylsulfid-Komplexen $\text{Pt} < (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} >_2\text{Cl}_2$ aus. Letztere nehmen insofern eine Sonderstellung unter den *cis*- und *trans*-Isomeren des Platins ein, als sie in Lösung leicht ineinander übergehen und sich in bezug auf ihre Löslichkeit sehr voneinander unterscheiden. Sie sollen nach den oben Genannten nicht *cis-trans*-isomer, sondern strukturisomer im Sinne folgender Formeln sein:



Es sei im folgenden dahingestellt, ob speziell die Sulfid-Komplexe so zu formulieren sind; hier soll nur auf die späteren Arbeiten eingegangen werden, nach denen auch die Ammoniak-Komplexe nicht stereoisomer nach Formel I und II, sondern strukturisomer nach III und IV sein sollen:



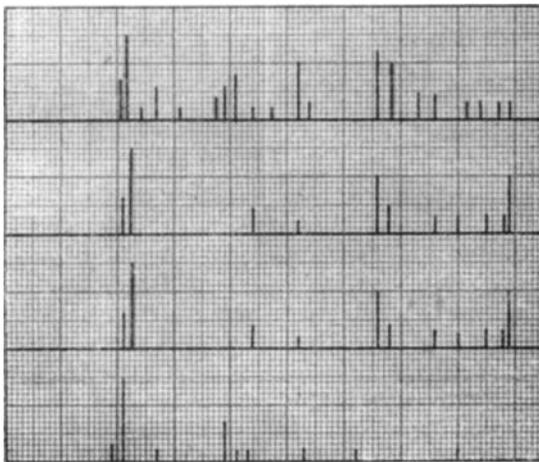
Die neue Formel IV ist in bezug auf die Bindungen der Atome identisch mit der alten Formel II, läßt aber in betreff deren Lagerung sowohl den planar wie den tetraedrischen Bau zu, wobei der erstere nach Wegfall der Struktur-Isomerie nicht mehr wahrscheinlich ist. Viel radikaler ist Formel III von I unterschieden; danach soll die frühere *cis*-Verbindung ein substituiertes Ammoniumsalz sein. Sie müßte daher als Salz wesentlich andere Eigenschaften besitzen als das Isomere, die alte *trans*-Verbindung, die auch nach Formel IV ein Nicht-elektrolyt bleiben soll. Bekanntlich unterscheiden sich aber die Isomeren nur sehr wenig: beide sind hellgelb und schwer löslich, bezüglich aller Reaktionen nahe verwandt und leiten in wäßriger Lösung den elektrischen Strom nicht. Das ist mit der Formulierung als Ammoniumsalz unvereinbar, und Drew und Mitarbeiter haben daher die Hypothese aufgestellt, daß der Stickstoff hier 10 statt der üblichen 8 Elektronen besitzen soll.

⁴⁾ F. G. Angell, H. D. K. Drew u. W. Wardlaw, Journ. chem. Soc. London **1930**, 349; H. D. K. Drew, F. W. Pinkard, W. Wardlaw u. C. G. Cox, Journ. chem. Soc. London **1932**, 988, 1004; H. D. K. Drew, *ibid.* **1932**, 2328.

100 g Wasser bei 20° lösen 0.0303 g *trans*-Verbindung, 0.0403 g Drewsches Chlorid (1-mal aus H₂O umkrystallisiert). Aber die Löslichkeit des Drewschen Chlorids blieb beim Umkrystallisieren nicht konstant, sondern näherte sich rasch derjenigen der *trans*-Verbindung. Nach jeweiligem Umkrystallisieren betrug die Löslichkeit: 0.0403, 0.0344, 0.0329, 0.0310 g.

Ein Gemisch des 5-fach umkrystallisierten Drewschen Chlorids mit der *trans*-Verbindung wurde zusammen gelöst. Falls verschiedene Verbindungen vorgelegen hätten, hätte jetzt angenähert die Summe der Einzellöslichkeiten erhalten werden müssen; aber auch von beiden Verbindungen zusammen lösten sich nur 0.0308 g auf. Damit war bewiesen, daß nach 5-fachem Umkrystallisieren des Drewschen Chlorids die *trans*-Verbindung entstanden war. Für das Drewsche Chlorid ergab sich daraus, daß es sich entweder beim Umkrystallisieren umlagert oder, was wahrscheinlicher war, von vornherein die verunreinigte *trans*-Verbindung ist. Stickstoff- und Chlor-Analysen stimmten sowohl bei Drew wie bei uns so gut mit den theoretischen Werten überein, daß die fragliche Verunreinigung nur eine Verbindung von sehr ähnlicher Zusammensetzung sein konnte.

Überraschend war nun zunächst der Strukturbefund⁵⁾. Nach den Debye-Diagrammen besitzen die *trans*-Verbindung (Film 301 und 299) und das Drewsche Chlorid (Film 300 und 298) eine verschiedene Struktur, wie es auch von Cox geschildert worden ist (vergl. Fig. 1). Danach schien letzteres keine verunreinigte *trans*-Verbindung zu sein; aber weitere Versuche zeigten, daß es doch *trans*-Dichloro-diammin ist, dessen Gitter unter dem Einfluß von mitkrystallisiertem *cis*-Isomeren verändert worden ist. Wenn man nämlich gleiche Mengen der beiden Isomeren gemeinsam in Wasser löst und die beim Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle mit Röntgen-Strahlen auf ihre Struktur untersucht, so findet man weder diejenige der *cis*-Verbindung, noch die der *trans*-Verbindung, sondern eindeutig die Linien-Verteilung des Drewschen Chlorids (Film 319).



trans-Pt(NH₃)₂Cl₂
(3-mal umkrystallisiert)
301, 299

Mischkrystallisation von
cis- und *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂
319

Drewsches Chlorid
300, 298

cis-Pt(NH₃)₂Cl₂
317, 319

Fig. 1.

⁵⁾ Wir wurden unterstützt von Hrn. Dr. E. Körner, dem wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten.

Dieses mußte danach entweder eine stöchiometrische Molekülverbindung von *cis*- und *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ sein, oder *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ mit einem durch beigemengtes *cis*-Isomeres veränderten Gitter. Das *cis*-Isomere ist im Drewschen Chlorid nur in kleiner Menge vorhanden, es ließ sich mit der Kurnakowschen Thioharnstoff-Methode⁶⁾ nicht nachweisen. Allerdings ist diese Reaktion in der angewandten Form unterm Mikroskop nicht sehr empfindlich, immerhin hätten sich 20% *cis*-Verbindung nachweisen lassen.

0.0500 g *cis*- und 0.500 g *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ wurden in 25 ccm heißem Wasser gelöst, danach bei 18° im Thermostaten abgekühlt und filtriert. 0.0490 g waren insgesamt auskristallisiert; unter Zuhilfenahme der bekannten Löslichkeit der *trans*-Verbindung kann man die Menge der mitkristallisierten *cis*-Verbindung auf 20% schätzen.

Ob nicht ein noch kleinerer Prozentsatz genügt, um die *trans*-Verbindung in das „Drewsche Chlorid“ zu verwandeln, läßt sich nach diesen Versuchen nicht sagen. Gesichertes Ergebnis dieser Untersuchungen ist aber, daß das „Drewsche Chlorid“ kein selbständiges Isomeres ist, sondern daß es *trans*-Dichloro-diammin-platin ist, welches infolge einer Beimengung des *cis*-Isomeren in einem anderen Gitter kristallisiert. Damit haben die neuen Hypothesen über die Komplex-Chemie des 2-wertigen Platins ihre einzige Stütze verloren. Sowohl die Isomerie der einfachen Diammin-Verbindungen, wie die der gemischten Tetrammin-Salze bleibt *cis-trans*-Isomerie im Sinne von A. Werner.

Beschreibung der Versuche.

Die Präparate wurden in der üblichen Weise hergestellt: *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂ aus Kahlbaumschen K₂PtCl₄, *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ durch trocknes Erhitzen von [Pt(NH₃)₄]Cl₂ + H₂O, das Drewsche Chlorid sowohl mit Natronlauge, wie mit frischem Silberoxyd.

Für die Löslichkeits-Bestimmungen wurden etwa 0.1 g Substanz in 150 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und dann in einem Thermostaten bei 20° (± 0.01°) über Nacht belassen. Da die auskristallisierten Anteile sehr feinkörnig waren und leicht aufgewirbelt wurden, mußte durch ein trocknes Filter filtriert werden. Die ersten Anteile wurden verworfen, vom Rest 100 ccm abpipettiert, in einer Platinschale eingedampft und bis zur Gewichtskonstanz bei 100° getrocknet. Die Zimmer-Temperatur war immer nahe 20°.

Die Röntgen-Bilder sind mit einer Kamera großen Durchmessers (ca. 17 cm) aufgenommen worden. Für die Wiedergabe wurde die übliche Darstellung gewählt. Auf der Abszisse sind die Entfernungen der Linien vom Durchstoßungspunkt des direkten Strahls aufgetragen. Die Höhen der gezeichneten Linien drücken die geschätzten relativen Intensitäten aus, wobei die stärkste Linie zu 100 angesetzt, die schwächeren im Verhältnis kleiner gezeichnet wurden. Wo Filme gleichen Aussehens vorliegen, wurde die Nummer des abgeschätzten Films fettgedruckt (s. Fig. 1).

Die Mikro-analysen wurden von Hrn. Dr. Hennig ausgeführt.

Drewsches Chlorid, Pt(NH₃)₂Cl₂: 5.077 mg Sbst.: 0.400 ccm N (korr.); b (korr.): 748 mm; t: 15°. — Gef. N 9.19. Ber. N 9.3.

⁶⁾ N. Kurnakow, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 481 [1894].

Zur Chlor-Bestimmung wurden 5.105 mg Sbst. mittels Ammoniaks in $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ übergeführt, und danach Cl in der üblichen Weise gefällt: 4.848 mg AgCl . — Gef. Cl 23.49. Ber. Cl 23.6.

3.295 mg *trans*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$: 0.271 ccm N (korr.), b (korr.): 748 mm; t: 17°. — Gef. N 9.53. Ber. N 9.3.

Für diese Arbeit wurden Apparate der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft benutzt, der auch an dieser Stelle dafür gedankt sei.

Leipzig, Chem. Laborat. d. Universität.

99. N. D. Zelinsky und R. J. Lewina: Zur Kenntnis des Cyclopentadiens und Methyl-cyclopentadiens.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 20. Februar 1933.)

In der Literatur finden sich bisher nur Arbeiten, die sich auf das Cyclopentadien aus Teeröl und Erdöl beziehen; Hinweise auf die künstliche Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs sind dagegen nicht vorhanden. Wir haben den Kohlenwasserstoff nunmehr wie folgt synthetisiert: Cyclopentanone \rightarrow Cyclopentanol \rightarrow Cyclopenten \rightarrow Dibrom-cyclopentan \rightarrow Cyclopentadien.

Die Reduktion des Cyclopentanons (Sdp. 130—131°) zu Cyclopentanol ließ sich durch Wasserstoff in Gegenwart eines Osmium-Katalysators glatt bewirken¹⁾. Aus dem Cyclopentanol wurde durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure mit einer Ausbeute von 84.5% d. Th. das Cyclopenten dargestellt, das bei 45° restlos überging. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff wurde in Chloroform-Lösung unter guter Kühlung bromiert. Das entstandene Dibrom-cyclopentan (80% d. Th.) wurde gewaschen, getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum 2-mal destilliert. Es besaß dann folgende Konstanten: Sdp.₁₂ 71.5°, Sdp._{18.5} 76.5—77.5°; $n_D^{19} = 1.5510$; $d_4^{19} = 1.8713$; $M_D = 38.86$ (für $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2$ ber. 38.62). Ein Gemisch aus 70 g 1,2-Dibrom-cyclopentan, 75 g geschmolzenem, pulverisiertem essigsäurem Natrium und 50 g Essigsäure — Methode der Bromwasserstoff-Abspaltung von Coffey²⁾ — wurde im Ölbad auf 180° erhitzt, das Produkt mit Lauge und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter Anwendung eines gut wirkenden Dephlegmators fraktioniert. So wurde das Cyclopentadien mit folgenden Konstanten, die, um irgendwelche Polymerisation zu vermeiden, sofort nach der Destillation ermittelt wurden, erhalten:

Sdp._{7.77} 41°; $n_D^{19.5} = 1.4398$; $d_4^{19.5} = 0.7983$; $M_D = 21.80$, ber. für C_5H_6 $\sqrt{2} = 22.15$.

0.0740 g Sbst.: 0.2471 g CO_2 , 0.0590 g H_2O .

C_5H_6 . Ber. C 90.84, H 9.15. Gef. C 91.07, H 8.86.

Wir nehmen an, daß das von uns dargestellte Cyclopentadien ebenso rein war, wie das Präparat, das von Auwers³⁾ aus Di-cyclopentadien durch Depolymerisation erhalten worden ist. Die spektrochemische Depression der

¹⁾ Zelinsky, Turowa-Pollak, B. **62**, 2865 [1929].

²⁾ C. **1923**, III 392.

³⁾ B. **45**, 3077 [1912].