

209. Ludwig Ramberg: Über die Einwirkung von komplexbildenden Säuren oder ihren Salzen auf Plato-ammoniak-Verbindungen. I. Reaktionen mit Kalium-xanthogenat.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Lund.]

(Eingegangen am 30. April 1913.)

Im Laufe einer eingehenden Untersuchung über verschiedene innere Komplexsalze des Platins, deren Resultate an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen, bin ich dahin geführt worden, die Einwirkung gewisser (vorzugsweise schwefelhaltiger) Säuren auf Plato-ammoniak-Verbindungen zu studieren. Es hat sich herausgestellt, daß verschiedene Säuren mit Platoammoniak-Verbindungen, besonders mit den in die *cis*-Reihe gehörenden, glatt reagieren unter Abspaltung von Ammoniumsalz und Bildung von Substanzen, welche ihrer Formel nach Platosalze der betreffenden Säuren wären, aber in den meisten Fällen als innere Komplexsalze aufzufassen sind. Diese Reaktion, die sich durch die schematische Gleichung



wiedergeben läßt¹⁾, bietet u. a. die Möglichkeit, die bisher wenig beachtete Frage nach dem Auftreten von Stellungswechsel²⁾ bei Substitutionen an komplexen Platinverbindungen von teilweise neuen Gesichtspunkten anzugreifen.

Bei der Einwirkung von Kalium-Xanthogenat (2 Mole) auf *cis*-Dinitrato-diammin-Platin (1 Mol) entsteht das von mir früher beschriebene Plato-Xanthogenat³⁾ neben Chlorkalium und Ammoniak. Indessen bleibt die Ausbeute an reinem Plaxanthogenat weit hinter der theoretischen zurück, indem eine erhebliche Menge eines braunen, stickstoffhaltigen, amorphen Pulvers gebildet wird, das mit der bei der Einwirkung von Ammoniak auf Plaxanthogenat in Chloroformlösung gebildeten Substanz identisch sein dürfte und offenbar durch sekundäre Reaktion entstanden ist. Wird aber das von der Platoammoniak-Verbindung abgespaltene Ammoniak durch Zusatz von Essigsäure gebunden, so wird nur wenig von dem braunen Nebenprodukt gebildet, und die Ausbeute an Plato-xanthogenat steigt auf 90 % der theoretischen. Ganz ähnlich verläuft die Reaktion zwischen Kaliumxanthogenat und *cis*-Dichloro-diammin-Platin (»Peyrones Chlorid«) in Gegenwart von Essigsäure. Wenn man

¹⁾ Auf die Frage nach dem Mechanismus dieser Reaktion werde ich in einer folgenden Mitteilung näher eingehen.

²⁾ Vergl. A. Werner, B. 44, 873 [1911].

³⁾ Z. a. Ch. 50, 439 [1906].

in diesem Falle nur 1 Mol Xanthogenat auf 1 Mol des Chlorids einwirken läßt, so tritt nur die Hälfte des Chlorids in Reaktion, die andere Hälfte bleibt unverändert, und eine gemischte Verbindung $\text{PtCl}(\text{S.CS.OC}_2\text{H}_5)$ oder $\text{Pt}(\text{H}_3\text{N})\text{Cl}(\text{S.CS.OC}_2\text{H}_5)$ wird nicht oder wenigstens nur in sehr kleiner Menge gebildet¹⁾.

Bei der Reaktion zwischen Kalium-xanthogenat (2 Mole) und *trans*-Dinitrato-diammin-Platin (1 Mol) erhält man dagegen in fast quantitativer Ausbeute Dixanthogenato-diammin-Platin, $\text{Pt}(\text{H}_3\text{N})_2(\text{S.CS.OC}_2\text{H}_5)_2$, als fast farbloses, mikrokristallinisches Pulver, das in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel ohne Zersetzung löslich ist. In diesem Falle wird somit Ammoniak nicht abgespalten, was einen neuen Beleg für die bekannte Tatsache bringt, daß das Ammoniak in *trans*-Stellung fester gebunden ist als in *cis*-Stellung. Indessen gibt die Verbindung $\text{Pt}(\text{H}_3\text{N})_2(\text{S.CS.OC}_2\text{H}_5)_2$ leicht Ammoniak ab. Schon beim Aufbewahren im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure sinkt der Stickstoffgehalt langsam, und beim Lösen in Eisessig wird alles Ammoniak abgespalten, und man erhält die schon beschriebene Form des Plato-xanthogenats. Im Gegensatz zum Plato-äthylthioglykolat, von dem ich zwei stereoisomere Formen isoliert habe²⁾, scheint somit von dem Xanthogenat nur eine Form existenzfähig zu sein. Dieses Verhältnis kann in zweierlei Weise deutet werden. Entweder — und diese Erklärung scheint mir die wahrscheinlichste zu sein — wird die ganze Affinität des Platinatoms von den beiden Thiol-Schwefelatomen in Anspruch genommen, so daß keine Nebenvalenzen für die koordinative Bindung des thion-Schwefels übrig bleiben³⁾; in diesem Falle sind stereoisomere Formen offenbar ausgeschlossen. Oder auch die Thion-Schwefelatome sind durch Nebenvalenzen an das Zentralatom gebunden⁴⁾ (das Plato-xanthogenat wäre in diesem Falle ein inneres Komplexsalz mit Vierringen), aber diese Bindung ist so schwach, daß das System sehr leicht in die bevorzugte Lage »umklappt«, d. h. nur eine der beiden möglichen Formen ist existenzfähig.

¹⁾ Bei der Einwirkung von Äthylmercaptan (1 Mol) auf Peyrones Chlorid (1 Mol) entsteht hauptsächlich $\text{Pt}(\text{H}_3\text{N})_2 \text{Cl}(\text{SC}_2\text{H}_5)$. Klason, Bihang t. K. Sv. Vet.-Akad. Handl. Bd. 28, II, Nr. 6 [1902].

²⁾ B. 43, 580 [1910].

³⁾ Vergl. A. Werner, B. 39, 1279 [1906].

⁴⁾ Daß das an zwei Xanthogenat-Resten gebundene Platinatom noch Nebenvalenzen betätigen kann, wird durch die Existenz der Verbindung $\text{Pt}(\text{H}_3\text{N})_2(\text{S.CS.OC}_2\text{H}_5)_2$ bewiesen.

Experimentelles.

1. Eine auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung von 1.76 g (= $\frac{1}{100}$ Mol) *cis*-Dinitrato-diammin-Platin (Platosemidiamminnitrat) in 20 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 1.60 g (= $\frac{2}{200}$ Mol) Kaliumxanthogenat in 10 ccm Wasser versetzt. Sogleich entstand ein hellgelber Niederschlag, der anfangs ölig war, aber innerhalb einer Minute fest wurde und gleichzeitig eine orangegelbe Farbe annahm. Die Flüssigkeit roch stark nach Ammoniak. Nach halbstündigem Stehen wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen; Gewicht des lufttrocknen Niederschlags 1.86 g (ber. für $\text{Pt}(\text{SCSOC}_2\text{H}_5)_2$ 2.19 g). Die Mutterlauge setzte nach und nach eine kleine Menge eines braunen Pulvers ab, das nicht untersucht wurde. Der orangegelbe Niederschlag wurde mit Benzol ausgekocht, wobei eine bedeutende Menge eines dunkelbraunen, amorphen Stoffes ungelöst blieb. Die beim freiwilligen Verdampfen der Benzollösung zurückbleibende Krystallmasse wurde aus heißem Benzol umkrystallisiert, wobei große, hell orangegelbe, platte Prismen erhalten wurden (0.5 g), welche bei schnellem Erhitzen bei $129-130^\circ$ schmolzen, keinen Stickstoff enthielten und sich in jeder Hinsicht wie das vom Verfasser früher beschriebene Plato-xanthogenat verhielten.

0.1240 g Sbst.: 0.0554 g Pt, 0.2645 g BaSO_4 .

$\text{Pt}(\text{S.CS.OC}_2\text{H}_5)_2$ (437.6). Ber. Pt 44.61, S 29.31.
Gef. > 44.68, > 29.30.

2. Es wurde genau so wie bei 1. verfahren, nur wurde zur Lösung des Platoammoniaksalzes 9.6 ccm 1.04-*n*. Essigsäure (= $\frac{2}{100}$ Mol) gegeben und sodann das Xanthogenat. Der sogleich entstandene gelbe, feste Niederschlag wurde nach $\frac{1}{2}$ Stunde abgesaugt; er wog lufttrocken 2.10 g. Aus der Mutterlauge schied sich im Laufe der folgenden 24 Stunden noch eine geringe Menge der gleichen Substanz aus. Beim Auskochen mit Benzol blieben nur 0.11 g eines braunen, amorphen Pulvers ungelöst. Die Lösung lieferte hell orangegelbe, bei $128-129^\circ$ schmelzende, platte Prismen von Plato-xanthogenat.

0.2826 g Sbst.: 0.1259 g Pt.

$\text{Pt}(\text{S.CS.OC}_2\text{H}_5)_2$. Ber. Pt 44.61. Gef. Pt 44.55.

3. Eine lauwarme Lösung von 1.50 g (= $\frac{1}{100}$ Mol) *cis*-Dichlorodiammin-Platin (»Peyrones Chlorid«) in 450 ccm Wasser wurde mit 10 ccm 1-*n*. Essigsäure und sodann unter Rühren mit einer Lösung von 1.60 g Kaliumxanthogenat (= $\frac{2}{200}$ Mol) in 20 ccm Wasser versetzt. Nach einigen Sekunden erschien ein hellgelber Niederschlag, dessen Menge allmählich zunahm. Nach 6 Stunden wurde abfiltriert (Fraktion I). Gewicht 1.65 g (ber. 2.19 g). Das Filtrat lieferte beim Stehen über Nacht noch 0.12 g (Fraktion II).

Fraktion I löste sich ohne Rest in heißem Benzol. Die Lösung setzte beim Erkalten die charakteristischen, bei 129—130° schmelzenden Prismen des Plato-xanthogenats ab (gef. 44.60 % Pt). Fraktion II ließ beim Ausziehen mit Benzol ein braunes Pulver zurück. Die Benzollösung lieferte beim Verdampfen nur das bei 129—130° schmelzende Plato-xanthogenat.

4. In eine mit 5 ccm 1-n. Essigsäure ($= \frac{1}{200}$ Mol) versetzte lauwarme Lösung von 1.50 g *cis*-Dichloro-diammin-Platin ($= \frac{1}{200}$ Mol) in 450 ccm Wasser wurde unter Turbinieren eine Lösung von 0.80 g Kaliumxanthogenat ($= \frac{1}{200}$ Mol) in 20 ccm Wasser im Laufe einer halben Stunde eingetropft. Nach 24 Stunden wurde der entstandene gelbe Niederschlag abgesaugt und gewaschen. Gewicht lufttrocken 1.04 g. Beim Auskochen mit Benzol blieben nur einige Zentigramme eines braunen Pulvers ungelöst. Die Benzollösung lieferte beim freiwilligen Verdampfen nur die charakteristischen platten Prismen von Plato-xanthogenat. Schmp. 129—130°.

0.3018 g Sbst.: 0.1345 g Pt.

Ber. Pt 44.61. Gef. Pt 44.57.

Die wäßrige Mutterlauge wurde bei Zimmertemperatur in flacher Schale zur Trockne verdampft. Hierbei wurden neben Chlorkalium und einer geringen Menge eines braunen, amorphen Stoffes 0.70 g kleiner, gelber Krystalle erhalten, die nach Aussehen und Löslichkeit unverändertes Peyrones Chlorid waren. Die Analyse der aus siegendem Wasser umkristallisierten Substanz zeigte in der Tat, daß reines $\text{Pt}(\text{H}_3\text{N})_2\text{Cl}_2$ vorlag.

0.2577 g Sbst.: 0.1668 g Pt, 0.2451 g AgCl.

$\text{Pt}(\text{H}_3\text{N})_2\text{Cl}_2$ (300.2). Ber. Pt 65.02, Cl 23.62.

Gef. » 64.73, » 23.53.

5. Zu einer auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung von 1.76 g ($= \frac{1}{200}$ Mol) *trans*-Dinitrato-diammin-Platin (Platosamminnitrat) wurde eine Lösung von 1.60 g ($= \frac{1}{200}$ Mol) Kalium-xanthogenat in 10 ccm Wasser gegeben. Sogleich entstand ein hellgelber, fast farbloser, mikrokristallinischer Niederschlag in solcher Menge, daß die Flüssigkeit breiig wurde. Es wurde kein Ammoniak entwickelt, im Gegen teil blieb das Reaktionsgemisch schwach sauer. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 2.25 g (ber. für $\text{Pt}(\text{H}_3\text{N})_2(\text{S.CS.OC}_2\text{H}_5)_2$ 2.36 g). Weil kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden konnte, wurde das Rohprodukt nur mit Chloroform gewaschen (wodurch eine winzige Menge einer hellgelben, kristallinischen Verbindung entfernt wurde), dann 3 Tage über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

0.2114 g Sbst.: 0.0884 g Pt, 0.4167 g BaSO₄. — 0.3114 g Sbst.: 15.3 ccm N (17°, 765 mm).

Pt(H₄N)₂(S.CS.OC₃H₅)₂ (471.6). Ber. Pt 41.39, S 27.20, N 5.94.
Gef. » 41.82, » 27.08, » 5.71.

Ein Teil der Substanz wurde während zweier Monate im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt, wobei das Pulver oberflächlich gelbbraun wurde. Dann wurde eine Probe zur Analyse herausgenommen, wobei möglichst nur die Oberflächenschicht mitgenommen wurde:

0.3141 g Sbst.: 14.8 ccm N (21°, 755 mm), entsprechend 5.30% N.

Die Hauptmenge des Niederschlags wurde mit Eisessig auf dem Wasserbade unter Rühren behutsam erwärmt, wobei eine klare, gelbe Lösung entstand, welche beim Erkalten kleine, gelbe, bei 128—129° schmelzende Prismen absetzte. Beim Umkristallisieren aus Benzol wurden hell orangegelbe, bei 129—130° schmelzende, platte Prismen erhalten, welche stickstofffrei waren und alle Eigenschaften der früher beschriebenen Form des Plato-xanthogenats besaßen.

0.1977 g Sbst.: 0.0883 g Pt, 0.4202 g BaSO₄.

Pt(S.CS.OC₃H₅)₂. Ber. Pt 44.61, S 29.31.
Gef. » 44.66, » 29.20.

210. Ernst Pfaehler: Über die Einwirkung von Phthalyl-acylchloriden auf Benzol und Chlor-aluminium.

[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 29. April 1913.)

Phthalylglycylchlorid und zahlreiche seiner aliphatischen Homologen tauschen, mit Benzol und Chloraluminium zusammengebracht, das Halogen gegen Phenyl aus unter Bildung von Ketonen¹⁾.

Ebenso verhält sich, wie ich fand, das Phthalyl-phenylglycylchlorid, C₈H₄O₂:N.CH(C₆H₅).CO.Cl²⁾.

In 10 Tln. Benzol allmählich mit Chloraluminium versetzt, liefert es bei üblicher Behandlung das bereits von A. Neumann³⁾ auf anderem Weg gewonnene Desyl-phthalimid, C₈H₄O₂:N.CH(C₆H₅).CO.C₆H₅, vom Schmp. 157—158°.

Anders verhält sich das höhere Homologe, d. i. Phthalimidohydrozimtsäurechlorid, C₈H₄O₂:N.CH(CH₂.C₆H₅).CO.Cl.

¹⁾ S. Gabriel, B. 40, 2649 [1907]; 41, 244, 248, 517, 2011, 2016 [1908]; 42, 1251, 4056 [1909]; 44, 60 [1911].

²⁾ Siehe die folgende Abhandlung. ³⁾ B. 23, 995 [1890].