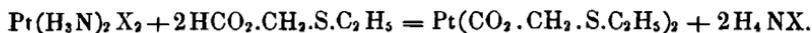


304. Ludwig Ramberg: Über die Einwirkung von komplexbildenden Säuren oder ihren Salzen auf Plato-ammoniak-Verbindungen. II.¹⁾ Reaktionen mit Äthyl-thioglykolsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Lund.]

(Eingegangen am 7. Juli 1913.)

Bei der Einwirkung von Äthyl-thioglykolsäure (2 Mole) in wäßriger Lösung auf die *cis*-Form des Dichloro-, Dinitrato- oder Sulfato-Diammin-platins (1 Mol) wird die α -Form²⁾ des Plato-äthyl-thioglykolats neben Ammoniumsalz gebildet. Die Reaktion verläuft nach der Bruttogleichung



Wenn man beachtet, daß dem Reste $\cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ in diesem Falle eine zweifache Funktion zukommt, indem er teils als Anion, teils als »Neutralteil« eines Komplexes wirkt, so bieten sich a priori verschiedene Möglichkeiten für die Auffassung des Mechanismus dieser Reaktion dar. Ganz abgesehen davon, daß die erste Phase der Reaktion eine Addition der Säure an die Platinverbindung ohne Funktionswechsel des Ammoniaks sein könnte³⁾, sind zwei Alternativen in Betracht zu ziehen: entweder wird zuerst das Ammoniak durch die Äthyl-thioglykolsäure verdrängt (in diesem Falle wäre das Ammoniumsalz einer komplexen Säure z. B. $(\text{H} \cdot \text{N} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{PtX}_2$ ⁴⁾ als Zwischenprodukt zu erwarten) und nachher Ammoniumsalz abgespalten unter Bildung des inneren Komplexsalzes, oder das Radikal X wird zuerst gegen $\cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ausgetauscht und die Verdrängung des Ammoniaks erfolgt später, indem die Nebenvalenzen des Platins vom Schwefel in Anspruch genommen werden. Es läßt sich nun wenigstens in einem Falle zeigen, daß das letzterwähnte Schema dem tatsäch-

¹⁾ I. Mitteilung B. 46, 1696 [1913].

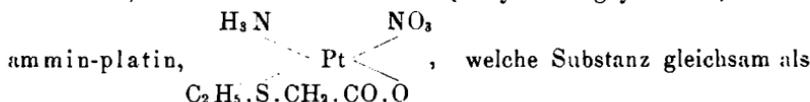
²⁾ Als α -Form bezeichne ich die leichter lösliche, bei 189—190° schmelzende, aus Wasser als Sesquihydrat krystallisierende, schwach grünlich gefärbte Form des Plato-äthyl-thioglykolats, während das weniger lösliche, bei 204—205° schmelzende, wasserfreie, kanariengelbe Isomere als β -Form (früher »Photo-Form«) bezeichnet wird (vergl. B. 43, 580 [1910]).

³⁾ Für die Richtigkeit dieser an sich sehr wahrscheinlichen Annahme habe ich in der *cis*-Reihe keine experimentellen Belege beibringen können; in der *trans*-Reihe bleibt aber die Reaktion zuweilen bei der Bildung solcher Additionsprodukte stehen (siehe unten).

⁴⁾ Ich habe verschiedene solche Säuren ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NO}_2$ u. a.) bezw. deren Salze und Ester dargestellt, zum Teil in zwei isomeren Formen. Eine ausführliche Mitteilung über diese Verbindungen soll an anderer Stelle veröffentlicht werden.

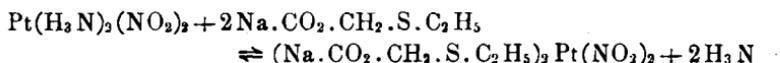
lichen Verlauf der Reaktion entspricht, wie aus dem Folgenden erhellt:

Als Zwischenprodukt der Einwirkung von Äthyl-thioglykolsäure auf *cis*-Dinitrato-diammin-platin kann das Nitrato-(äthyl-thioglykolato)-diammin-platin, $\text{Pt}(\text{H}_3\text{N})_2(\text{NO}_3)(\text{CO}_2.\text{CH}_2.\text{S}.\text{C}_2\text{H}_5)$, isoliert werden. Bei der Destillation mit verdünnter Natronlauge gibt diese Verbindung nur die Hälfte ihres Ammoniakgehaltes ab. Wenn man aber zur Lösung der Verbindung zuerst Äthyl-thioglykolsäure gibt und dann nach einiger Zeit mit Natronlauge destilliert, so wird alles Ammoniak abgespalten. Beim Kochen mit konzentrierter Essigsäure gibt das Nittrato-(äthyl-thioglykolato)-diammin-platin ein Molekül Ammoniak ab, und es entsteht Nittrato-(äthyl-thioglykolato)-mono-



zur Hälfte inneres Komplexsalz, zur Hälfte komplexe Ammoniakverbindung aufzufassen ist, und deren Konstitution aller Wahrscheinlichkeit nach vorstehender Formel entspricht.

Die Reaktion zwischen Äthyl-thioglykolsäure und *cis*-Dinitritodiammin-platin gestaltet sich dagegen anders als die oben erwähnten Umsetzungen, was damit zusammenhängen dürfte, daß die Affinität des Platins zu NO_2 größer als die zu Cl , NO_3 und SO_4 ist. Wenn *cis*-Dinitritodiammin-platin mit einer wäßrigen Lösung von Äthyl-thioglykolsäure längere Zeit im verschlossenen Gefäße geschüttelt wird, so löst sich nur ein kleiner Bruchteil des Bodenkörpers auf; daß eine — zwar unvollständige — Verdrängung der salpetrigen Säure stattgefunden hat, geht aber daraus hervor, daß beim Öffnen des Gefäßes ein deutlicher Geruch nach nitrosen Gasen auftritt. — Wird aber statt der freien Äthyl-thioglykolsäure ihr Natriumsalz genommen, so findet die umkehrbare Reaktion

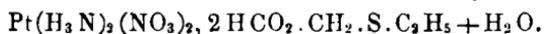


statt. Das Gleichgewicht liegt jedoch sehr zugunsten der linken Seite. Wenn man aber das Gemisch im offenen Gefäße anhaltend kocht, so wird das Plato-ammoniak-nitrit größtenteils in Natriumdinitrito-bis-(äthyl-thioglykolato)-platoat verwandelt (wegen Nebenreaktionen ist die Ausbeute nicht quantitativ). Das in dieser Weise gewonnene Salz, $(\text{Na}.\text{CO}_2.\text{CH}_2.\text{S}.\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2.2\text{H}_2\text{O}$, ist mit der durch Addition von Natriumnitrit (2 Mole) an α -Plato-äthylthioglykolat (1 Mol) dargestellten Verbindung identisch. Umgekehrt wird aus einer mit Ammoniak (2.2 Mole) versetzten Lösung dieses Natriumsalzes (1 Mol) *cis*-Dinitritodiammin-platin in einer Ausbeute von 60% der Theorie erhalten.

Während somit das Ammoniak aus den Platoammoniak-Verbindungen der *cis*-Reihe bei der Einwirkung von Äthyl-thioglykolsäure mehr oder weniger leicht abgespalten wird, liegt die Sache bei den Verbindungen der *trans*-Reihe ganz anders. Es ist mir in keinem einzigen Falle gelungen, eine *trans*-Platoammoniak-Verbindung in Plato-äthyl-thioglykolat zu verwandeln.

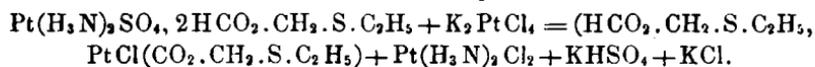
Das *trans*-Dichloro-diammin-platin liefert bei der Einwirkung von Äthyl-thioglykolsäure eine farblose, recht komplizierte Verbindung von der Zusammensetzung $\text{Pt}_2(\text{H}_3\text{N})_4\text{Cl}_2(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)$, $(\text{HCO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)$. Bei der Destillation mit verdünnter Natronlauge entwickelt diese Substanz nur sehr langsam Ammoniak. Beim Kochen mit Eisessig zerfällt sie in *trans*-Dichloro-diammin-platin, *trans*-Bis-(äthyl-thioglykolato)-diammin-platin und Äthyl-thioglykolsäure. Das Gewichtsverhältnis des entstandenen Platosamminchlorids zur zersetzten Substanz macht es wahrscheinlich, daß die oben angeführte Formel zu verdoppeln ist, und daß sie wie folgt aufgelöst werden kann: $3\text{Pt}(\text{H}_3\text{N})_2\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{H}_3\text{N})_2(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $2\text{H}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Es sind keine Versuche gemacht worden, die Konstitution dieser Verbindung näher zu erforschen.

Mit *trans*-Dinitrato-diammin-platin verbindet sich Äthyl-thioglykolsäure zu einem farblosen, leicht löslichen Additionsprodukt



Diese Verbindung ist nicht das Ammoniumsals einer Dinitrato-bis-(äthyl-thioglykolato)-Platosäure (vergl. oben S. 2353), denn bei der Destillation mit verdünnter Natronlauge entwickelt sie nur sehr langsam Ammoniak. Vielmehr dürfte sie als das Nitrat eines durch Koordination von 2 Molekülen Ammoniak und 2 Molekülen Äthyl-thioglykolsäure an 1 Atom Platin entstandenen komplexen Kations aufzufassen sein.

Äthyl-thioglykolsäure und *trans*-Sulfato-diammin-platin geben die farblose, leicht lösliche Additionsverbindung $\text{Pt}(\text{H}_3\text{N})_2\text{SO}_4$, $2\text{HCO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Bezüglich der Konstitution dieser Substanz gilt das über die vorige Verbindung Gesagte. Die Äthyl-thioglykolsäure ist ziemlich lose gebunden: schon beim Erhitzen auf 140—150° wird sie zum Teil abgegeben, und wenn eine Lösung der Verbindung mit Kaliumplatinchlorür versetzt wird, so tritt die Äthyl-thioglykolsäure aus dem Komplex aus und reagiert mit dem Platinchlorür unter Bildung von Plato-äthyl-thioglykolat, das sich mit Chlorwasserstoff zu Monochlor-bis-(äthyl-thioglykolato)-platosäure verbindet, während gleichzeitig *trans*-Dichloro-diammin-platin entsteht:



Beim Versetzen einer Lösung der Verbindung $\text{Pt}(\text{H}_3\text{N})_2\text{SO}_4$, $2\text{HCO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ mit der berechneten Menge Barytwasser wird das Sulfation sogleich vollständig ausgefällt. Das Filtrat vom Bariumsulfat liefert farblose, mikroskopische Nadelchen des *trans-Bis*-(äthylthioglykolato)-diammin-platins. Diese Verbindung wurde auch aus dem entsprechenden Jodid beim Kochen mit Silber-äthylthioglykolat erhalten, jedoch in schlechter Ausbeute.

Beim anhaltenden Kochen von *trans*-Dinitrito-diammin-platin (1 Mol) mit einer Lösung von Natrium-äthylthioglykolat (2 Mole) wird das Ammoniak träge ausgetrieben und es entsteht dasselbe Natrium-dinitrito-*bis*-(äthylthioglykolato)-platoat als aus der *cis*-Verbindung. Hierzu muß aber bemerkt werden, daß es mir trotz vieler Versuche nicht gelungen ist, auf irgend eine Weise isomere Formen der Salze der Dinitrito-*bis*-(äthylthioglykolato)-platosäure darzustellen.

Experimentelles.

I. Reaktionen mit Verbindungen der *cis*-Reihe (*Salzen der Base von Peyrone*).

1. Eine Lösung von 0.80 g Äthylthioglykolsäure ($\frac{2}{300}$ Mole) in 20 ccm Wasser wurde bei Zimmertemperatur mit 1.00 g *cis*-Dichlorodiammin-platin ($\frac{1}{300}$ Mol) geschüttelt. Nach 28 Stunden war alles gelöst. Beim freiwilligen Verdampfen lieferte die Lösung gut ausgebildete, etwas grünstichige Krystalle (1.10 g, ber. 1.53 g), welche weder Chlor noch Stickstoff enthielten und nach dem Entwässern bei 120° den Schmp. $189-190^\circ$ zeigten. Habitus, Farbe und Schmelzpunkt deuteten somit einstimmig auf die α -Form des Plato-äthylthioglykolats hin, und die Analyse zeigte, daß diese Verbindung in der Tat vorlag.

0.4014 g Subst. (lufttrocken): 0.0236 g H_2O (Verlust bei 120°), 0.1704 g Pt.
 $\text{Pt}(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (460.5). Ber. Pt 42.39, H_2O 5.87.
 Gef. » 42.45, » 5.88.

Die Mutterlauge entwickelte beim Kochen mit Natronlauge reichlich Ammoniak.

Neben der oben erwähnten Substanz wurde eine kleine Menge eines grüngelben Körpers erhalten, der bei $166-167^\circ$ schmolz und sich bei der Analyse als etwas verunreinigte Monochlor-*bis*-(äthylthioglykolato)-platosäure, $(\text{HCO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PtCl}(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)$, herausstellte¹⁾.

¹⁾ Diese in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Säure wird erhalten durch Lösen von α -Plato-äthylthioglykolat (1 Mol) in kochender verdünnter Salzsäure (1 Mol). Die reine Verbindung schmilzt etwas unscharf bei $169-171^\circ$.

0.1258 g Subst.: 0.0520 g Pt, 0.0380 g AgCl.

Ber. Pt 41.53, Cl 7.55.

Gef. » 41.34, » 7.47.

Bei einem andren Versuche wurde 1.00 Peyrones Chlorid ($\frac{1}{300}$ Mol) mit einer Lösung von 0.40 g Äthyl-thioglykolsäure ($\frac{1}{300}$ Mol) in 10 ccm Wasser geschüttelt. Nach 3 Tagen blieb noch fast genau die Hälfte (0.51) des Chlorids ungelöst. Die filtrierte Lösung lieferte beim freiwilligen Verdampfen nur α -Plato-äthyl-thioglykolat neben etwas Monochlor-*bis*-(äthyl-thioglykolato)-platosäure und Chlorammonium.

2. Eine Lösung von 1.18 g ($\frac{1}{300}$ Mol) *cis*-Dinitrato-diammin-Platin in 30 ccm Wasser wurde bei Zimmertemperatur mit 0.80 g ($\frac{2}{300}$ Mole) Äthyl-thioglykolsäure versetzt und das Gemisch in offner Schale stehen gelassen. Nach und nach setzten sich kleine grünliche, bei 189—190° (nach Entwässern bei 120°) schmelzende Krystalle ab, welche keinen Stickstoff enthielten und auf α -Plato-äthyl-thioglykolat stimmende Analysenwerte lieferten. Ausbeute 0.77 g, ber. 1.53 g.

0.3202 g Subst.: 0.0189 g H₂O, 0.1359 g Pt.

Ber. Pt 42.39, H₂O 5.87.

Gef. » 42.44, » 5.90.

3.53 g *cis*-Dinitrato-diammin-platin ($\frac{1}{100}$ Mol) wurden in kochendem Wasser (10 ccm) gelöst und die auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung mit 1.20 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Äthyl-thioglykolsäure in 2 ccm Wasser versetzt, wobei eine Temperaturerhöhung von etwa 5° beobachtet wurde. Nach 10 Minuten wurden 800 ccm Aceton hinzugegeben, wodurch ein bald krystallisierendes Öl ausgeschieden wurde (2.20 g, ber. 4.10 g).

Das Rohprodukt schmolz bei 188—189° (unter Zersetzung) und war reines Nittrato-(äthyl-thioglykolato)-diammin-platin¹⁾:

0.2506 g Subst.: 0.1191 g Pt. — 0.2555 g Subst.: 0.1432 g BaSO₄. —
0.2246 g Subst.: 19.9 ccm N (13°, 764 mm).

Pt(H₃N)₂(NO₃)(CO₂.CH₂.S.C₂H₅). Ber. Pt 47.56, S 7.81, N 10.24.

Gef. » 47.53, » 7.70, » 10.38.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung, welche schwach saure Reaktion zeigt, liefert beim freiwilligen Verdampfen große, farblose Prismen der unveränderten Verbindung (Schmp. 188—189°, gef. 10.20% N.)

0.2004 g der Substanz wurden in wenig Wasser gelöst und 20 g 10-prozentiger Natronlauge hinzugefügt. Dann wurde mit Wasser auf 150 ccm verdünnt und zwei Fraktionen von je 50 ccm abdestilliert und mit $\frac{1}{10}$ -Salzsäure titriert (Indicator: Methylrot). Die erste Fraktion verbrauchte 4.71 ccm,

¹⁾ Dieselbe Verbindung (obwohl in schlechterer Ausbeute und nicht ganz rein) wurde auch bei einem andren Versuch erhalten, bei welchem die doppelte Menge Äthyl-thioglykolsäure verwendet, im übrigen aber genau wie soeben beschrieben, gearbeitet wurde.

die zweite 0.02 ccm, ber. für $1\text{H}_3\text{N}$ 4.88 ccm. Somit wurde bei dieser Operation nur die Hälfte des Ammoniaks abgespalten.

0.2048 g der Verbindung wurden in etwa 3 ccm Wasser gelöst, 0.2 g Äthyl-thioglykolsäure hinzugesetzt und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tage wurden Natronlauge und Wasser in soeben angegebener Menge hinzugegeben und zwei Fraktionen von je 50 ccm abdestilliert. Die erste verbrauchte 9.49 ccm, die zweite 0.05 ccm $\frac{2}{10}$ -Salzsäure; ber. für $2\text{H}_3\text{N}$ 9.98 ccm. In diesem Falle wurde somit durch die Wirkung der überschüssigen Äthyl-thioglykolsäure auch das zweite Ammoniak-Molekül abgespalten. Durch diesen Versuch wird zugleich der unzweideutige Beweis beigebracht, daß die Verbindung $2\text{H}_3\text{N}$ enthält.

Nitrato-(äthyl-thioglykolato)-diammin-platin wurde in einem kochenden Gemisch aus 1 Vol. Wasser und 5 Vol. Eisessig gelöst und die Lösung einige Minuten gekocht. Beim freiwilligen Verdampfen schieden sich farblose, büschelförmig gruppierte Krystallnadeln aus. Die Mutterlauge trocknete zu einem Sirup ein, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, die Ausbeute an krystallisierter Substanz blieb weit hinter der theoretischen zurück. Die Krystalle, welche in kaltem Wasser schwer löslich waren, wurden in heißem Wasser gelöst.

Beim Erkalten wurden lange, platte, rosettenförmig gruppierte farblose Prismen von Nitrato-(äthyl-thioglykolato)-monammin-platin erhalten. Schmp. $193-194^\circ$ unter Zersetzung.

0.1860 g Sbst.: 11.6 ccm N (17° , 752 mm).

$\text{Pt}(\text{H}_3\text{N})(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)(\text{NO}_3)$ (393.4). Ber. N 7.12. Gef. N 7.13.

3. Eine Lösung von 0.80 g Äthyl-thioglykolsäure ($\frac{2}{300}$ Mole) in 6 ccm Wasser wurde bei Zimmertemperatur mit 1.08 g ($\frac{1}{300}$ Mol) *cis*-Sulfato-diammin-platin geschüttelt. Schon nach 2 Stunden war die Hauptmenge des Sulfats gelöst, das Schütteln wurde aber noch 16 Stunden fortgesetzt. Dann wurde filtriert und das Filtrat in offener Schale stehen gelassen. Nach einer Woche wurden die fast farblosen Krystalle abgesaugt (1.04 g, ber. 1.53 g). Sie waren stickstofffrei, schmolzen (nach dem Entwässern) bei $189-190^\circ$ und lieferten bei der Analyse auf α -Plato-äthyl-thioglykolat stimmende Werte.

0.2290 g Sbst.: 0.0970 g Pt, 0.2320 g BaSO_4 . — 0.4470 g Sbst.: 0.0265 g H_2O (Verlust bei 120°).

Ber. Pt 42.39, S 13.93, H_2O 5.87.

Gef. » 42.36, » 13.92, » 5.93.

4. Es wurden 2.50 g *cis*-Dinitrito-diammin-platin mit einer mit Soda neutralisierten Lösung von 1.87 g Äthyl-thioglykolsäure in etwa 12 ccm Wasser anhaltend gekocht, bis die Ammoniak-Entwicklung fast völlig nachgelassen hatte. Das verdampfte Wasser wurde von Zeit zu Zeit ersetzt. Die Lösung färbte sich nach und nach orange gelb zufolge partieller Zersetzung. Nach dem Erkalten wurde eine kleine Menge unzersetzten Platoammoniaknitrils abfiltriert und das Filtrat freiwillig fast zur Trockne verdampfen gelassen.

Die ausgeschiedene Krystallmasse wurde von der dickflüssigen Mutterlauge abgesaugt und aus lauwarmem Wasser umkrystallisiert,

wobei kleine, fast farblose Krystalle von Natrium-dinitrito-*bis*-(äthyl-thioglykolato)-platoat erhalten wurden.

0.3969 g Sbst.: 0.1286 g Pt, 0,0927 g Na_2SO_4 .

$(\text{Na} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{Pt}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (607.5). Ber. Na 7.57, Pt 32.13.
Gef. » 7.56, » 32.40.

Ein Teil des Salzes wurde mittels Bariumnitrat in das entsprechende Bariumsalz übergeführt und dessen Löslichkeit in Wasser bei 25.0° bestimmt. Es wurden gefunden 15.1 g/l, was mit der Löslichkeit des direkt aus α -Plato-äthyl-thioglykolat und Bariumnitrit dargestellten Salzes übereinstimmt.

Eine Lösung von 1.52 g Natrium-dinitrito-*bis*-(äthyl-thioglykolato)-platoat ($1/400$ Mol) in 5 ccm Wasser wurde mit 1.40 ccm 3.92-n. Ammoniak ($2 \cdot 2/400$ Mole) versetzt. Die schwach gelbgrüne Farbe der Lösung verschwand fast momentan und nach etwa einer Stunde erschienen lange, fast farblose Krystallnadeln, die nach zwei Tagen abgesaugt wurden. Die Analyse gab auf Platoammoniak-nitrit stimmende Werte.

0.2258 g Sbst.: 0.1373 g Pt. — 0.1144 g Sbst.: 17.3 ccm N (14°, 759 mm).

$\text{Pt}(\text{H}_3\text{N})_2(\text{NO}_2)_2$ (321.3). Ber. Pt 60.75, N 17.44.

Gef. » 60.81, » 17.68.

Das Aussehen der Krystalle wies auf die *cis*-Form hin; zur Sicherheit wurde ihre Löslichkeit in Wasser bei 25.0° bestimmt. Es wurde gefunden 0.88 g/l. Die Löslichkeit des aus Peyrones Chlorid dargestellten *cis*-Dinitritro-diammin-platins ist 0.88 g/l, die der *trans*-Form 0.63 g/l.

II. Reaktionen mit Verbindungen der *trans*-Reihe

(*) Salzen der zweiten Base von Reiset*.)

1. 3.00 g *trans*-Dichloro-diammin-platin ($1/100$ Mol) wurden bei Zimmer-temperatur mit einer Lösung von 2.40 g Äthyl-thioglykolsäure ($2/100$ Mole) in 18 ccm Wasser geschüttelt. Nach 3 Stunden war das Chlorid bis auf einen winzigen Rest in Lösung gegangen. Die filtrierte, fast farblose Lösung lieferte beim freiwilligen Verdampfen einen Krystallkuchen, der in lauwarmem Wasser gelöst wurde, wobei eine kleine Menge gelber Krystalle (wahrscheinlich Platosamminchlorid) zurückblieb. Aus der Lösung schieden sich nach und nach farblose Tafeln mit rhombischem Umrisse aus. Die Verbindung ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, beim Erhitzen im Capillarröhrchen sintert sie bei etwa 155° und wird gelb, bei etwa 185° schmilzt sie unscharf zu einer sehr viscosen Flüssigkeit. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{Pt}_2(\text{H}_3\text{N})_4\text{Cl}_2(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

0.2008 g Sbst.: 0.0974 g Pt, 0.1073 g AgCl, 0.1168 g BaSO_4 . — 0.3060 g Sbst.: 18.5 ccm N (19.5°, 760 mm).

Ber. Pt 48.55, Cl 13.23, S 7.98, N 6.97.

Gef. » 48.51, » 13.22, » 7.99, » 6.90.

2 g der fein gepulverten Verbindung wurden mit 15 ccm Eisessig einige Minuten gekocht. Es wurde ein gelbes Pulver ausgeschieden (0.90 g, ber. 1.12 g), das nur Spuren von Schwefel enthielt und sich bei der Analyse als Platosamminchlorid herausstellte.

Ber. Pt 65.0, Cl 23.6.

Gef. » 65.0, » 23.5.

Das Filtrat vom gelben Pulver wurde im Vakuum über Kali zur Trockne verdampft und der Rückstand mehrmals aus Wasser von etwa 60° umkrystallisiert. Es gelang aber nicht, ein ganz chlorfreies Produkt zu gewinnen. Die erhaltenen farblosen, mikroskopischen Krystallnadeln schmolzen bei 201–202° (schnelles Erhitzen von 195°, vergl. unten) und erwiesen sich bei der Analyse als etwas verunreinigtes *Bis*-(äthyl-thioglykolato)-diammin-platin.

0.1660 g Sbst.: 0.0693 g Pt, 0.0041 g Ag Cl, 0.1596 g BaSO₄.Pt(H₃N)₂(CO₂.CH₂.S.C₂H₅)₂ (467.5). Ber. Pt 41.75, S 13.72, (Cl 0.00).

Gef. » 41.75, » 13.21, » 0.61.

Zum Vergleich wurde das *trans-Bis*-(äthyl-thioglykolato)-diammin-platin durch Kochen von *trans*-Dijod-diammin-platin (1 Mol) mit einer Lösung von Silber-äthyl-thioglykolat (2 Mole) dargestellt. Die Ausbeute an reiner Substanz war aber zufolge Nebenreaktionen nur gering. Nach mehreren Krystallisationen aus Wasser wurde die reine Verbindung als farblose, mikroskopische Nadeln erhalten, die beim schnellen Erhitzen im Capillarrohr bei 202–203° unter Zersetzung schmolzen¹⁾.

0.1010 g Sbst.: 0.0424 g Pt, 0.1010 g BaSO₄. — 0.2217 g Sbst.: 11.9 ccm N (23°, 761 mm).

Ber. Pt 41.75, S 13.72, N 5.99

Gef. » 41.98, » 13.74, » 6.03.

Wie verschiedene andre Platoammoniak-Verbindungen besitzt auch diese die Eigenschaft, in kaltem Wasser scheinbar wenig löslich zu sein, aus heiß gesättigter Lösung aber nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur nicht wieder auszukrystallisieren, bevor das Lösungsmittel fast völlig verdampft ist.

2. Eine Lösung von 1.18 g *trans*-Dinitrato-diammin-platin (¹/₃₀₀ Mol) in 25 ccm Wasser wurde mit 0.80 g Äthyl-thioglykolsäure (²/₃₀₀ Mole) versetzt. Das Gemisch lieferte beim freiwilligen Verdampfen farblose, rosettenförmig gruppierte, prismatische Krystalle, welche beim Erhitzen im Capillarrohrchen bei 115–116° unter starker Gasentwicklung zersetzt wurden. Die Substanz wurde aus Wasser umkrystallisiert, wodurch der Zersetzungspunkt nicht geändert wurde.

0.1806 g Sbst.: 0.0580 g Pt, 0.1377 g BaSO₄. — 0.1577 g Sbst.: 13.0 ccm N (21°, 759 mm.)Pt(H₃N)₂(NO₂)₂, 2HCO₂.CH₂.S.C₂H₅ + H₂O (611.6).

Ber. Pt 31.92, S 10.49, N 9.16.

Gef. » 32.11, » 10.47, » 9.33.

¹⁾ Der Schmelzpunkt ist in hohem Grade von der Art des Erhitzens abhängig. Der oben angegebene Wert wird erhalten, wenn man das Schmelzpunktröhrchen in ein auf etwa 195° erhitztes Bad einführt und schnell weiter erhitzt.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser leicht löslich; die Lösung zeigt stark saure Reaktion.

3. Eine Lösung von 1.40 g Äthyl-thioglykolsäure in 10 ccm Wasser wurde bei Zimmertemperatur mit 2.00 g *trans*-Sulfato-diammin-platin geschüttelt. Binnen einer Stunde wurde eine klare Lösung von schwach gelblicher Farbe erhalten, welche beim freiwilligen Verdampfen einen Kuchen von zusammengewachsenen Krystallen absetzte. Nach dem Waschen mit ein wenig kaltem Wasser wurde die Krystallmasse in lauwarmem Wasser gelöst. Diese Lösung lieferte farblose Tafeln oder Prismen von der Zusammensetzung $\text{Pt}(\text{H}_2\text{N})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{HCO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

0.2604 g Sbst.: 0.0895 g Pt, 0.3178 g BaSO_4 . — 0.2981 g Sbst.: 12.7 ccm N (18°, 767 mm).

Ber. Pt 34.51, S 17.01, N 4.95.

Gef. » 34.37, » 16.77, » 4.94.

Zu einer Lösung von 0.57 g (0.001 Mol) der Verbindung in 3 ccm Wasser wurden 0.42 g (0.001 Mol) Kaliumplatinchlorür in 2 ccm Wasser gegeben. Nach wenigen Sekunden schied sich ein gelbes Öl aus, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Die nicht homogene Krystallmasse wurde in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisierte Platosamminchlorid:

$\text{Pt}(\text{H}_2\text{N})_2\text{Cl}_2$. Ber. Pt 65.0, Cl 23.6.

Gef. » 64.4, » 23.5.

Aus der Mutterlauge schieden sich nach und nach grügelbe, warzenförmige Krystallaggregate von nicht ganz reiner Monochlorbis-(äthyl-thioglykolato)-platosäure aus. Schmp. 166—167°.

0.2329 g Sbst.: 0.0970 g Pt, 0.0721 g AgCl , 0.2238 g BaSO_4 .

$(\text{HCO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)\text{PtCl}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$ (470.0).

Ber. Pt 41.5, Cl 7.6, S 13.7.

Gef. » 41.6, » 7.7, » 13.2.

Neben dieser Substanz wurden einige kleine, gelbbraune Krystalle erhalten, deren Menge für die Analyse nicht ausreichte.

Eine Lösung von 1.18 g $\text{Pt}(\text{H}_2\text{N})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{HCO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ($1/500$ Mol) in 10 ccm Wasser wurde mit 38.5 ccm 0.104-n. Barytlösung ($2/500$ Äquivalente) tropfenweise versetzt. Nach einigen Minuten wurde das Bariumsulfat abfiltriert. Das Filtrat, das sich nicht trübte und schwach saure Reaktion zeigte, lieferte beim freiwilligen Verdampfen bis fast zur Trockne farblose, mikroskopische Nadeln, die aus Wasser umkrystallisiert wurden. Sie schmolzen dann bei 202—203° unter Zersetzung (schnelles Erhitzen von 195°) und gaben bei der Analyse auf Bis-(äthyl-thioglykolato)-diammin-platin stimmende Werte.

0.1654 g Sbst.: 0.0685 g Pt, 0.1634 g BaSO_4 . — 0.2264 g Sbst.: 12.1 ccm N (20°, 752 mm).

Ber. Pt 41.75, S 13.72, N 5.99.

Gef. » 41.41, » 13.57, » 6.02.

4. Eine mit Soda neutralisierte Lösung von 1.20 g Äthyl-thioglykolsäure ($\frac{1}{200}$ Mole) in 30 ccm Wasser wurde mehrere Stunden mit 1.60 g *trans*-Dinitrito-diammin-platin ($\frac{1}{200}$ Mol) gekocht und das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt. Zum Schluß wurde auf etwa 10 ccm eingengt. Nach dem Erkalten wurden einige kleine Krystalle (wahrscheinlich unverändertes Platoammoniaknitrit) abfiltriert. Das Filtrat lieferte beim freiwilligen Verdampfen kleine, farblose Tafeln, die aus Wasser umkrystallisiert wurden.

0.2305 g Sbst.: 0.0750 g Pt, 0.0534 g Na_2SO_4 .

$(\text{NaCO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Na 7.57, Pt 32.13.

Gef. » 7.50, » 32.54.

Das Salz stimmt mit dem aus α -Plato-äthyl-thioglykolat und Natriumnitrit dargestellten in jeder Beziehung überein.

5. Zur Orientierung über die Festigkeit, mit welcher das Ammoniak in den oben unter 1, 2 und 3 beschriebenen Substanzen gebunden ist, wurden gewogene Mengen in etwa 100 ccm Wasser gelöst, 20 g 10-proz., ammoniakfreie Natronlauge hinzugegeben, mit Wasser auf 150 ccm verdünnt und zwei Fraktionen von je 50 ccm abdestilliert und mit 0.1006-n. Salzsäure titriert (Indicator: Methylrot). Zum Vergleich wurden auch einige andre Verbindungen in gleicher Weise behandelt. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Unter »ccm HCl, ber.« ist die Menge der Säure angegeben, welche dem totalen Ammoniak-Gehalt der betreffenden Verbindung entspricht. Wegen Raumersparnis ist das Radikal $\cdot\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ mit A bezeichnet worden.

| Substanz | g | ccm 0.1006-n. HCl | | |
|--|--------|-------------------|--------|-------|
| | | Fr. I | Fr. II | Ber. |
| $\text{Pt}_2(\text{H}_3\text{N})_4\text{Cl}_2 \text{A} \cdot \text{HA}$ | 0.3229 | 0.73 | 0.49 | 15.97 |
| $\text{Pt}(\text{H}_3\text{N})_2(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{HA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 0.2954 | 0.44 | 0.31 | 9.60 |
| $\text{Pt}(\text{H}_3\text{N})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{HA}$ | 0.3338 | 0.48 | 0.43 | 11.73 |
| $\text{Pt}(\text{H}_3\text{N})_2\text{Cl}_2$ (<i>cis</i> -) | 0.2966 | 0.07 | 0.03 | 19.64 |
| $\text{Pt}(\text{H}_3\text{N})_2\text{Cl}_2$ (<i>trans</i> -) | 0.2413 | 0.03 | 0.02 | 15.98 |
| $\text{Pt}(\text{H}_3\text{N})_2(\text{NO}_2)_2$ (<i>trans</i> -) | 0.3030 | 0.15 | 0.07 | 17.05 |
| H_4NCl | 0.0870 | 16.20 | 0.00 | 16.17 |