

und Rüst¹⁾, daß beim Ansäuern alkalischer Lösungen von Iso-phenylnitromethan, sowie beim Schütteln von Phenylnitromethan mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure geringe Quantitäten von Benzhydroxamsäure entstehen. Glatter verläuft diese Umlagerung bei der Einwirkung von Säurechloriden auf die Natriumsalze der Nitroparaffine²⁾.

Aus Benzhydroxamsäure aber bildet sich, wie Marquis³⁾ beobachtete, Dibenzhydroxamsäure unter dem Einfluß sehr verschiedenartiger Reagenzien — Cyankalium, Natriumnitrit, Acetessigester. Dabei muß sich Hydroxylamin abspalten, das eventuell weiter zerfällt.

Eine Kombination dieser beiden Vorgänge, Isomerisation des Phenylnitromethans zu Benzhydroxamsäure und Umwandlung der letzteren in Dibenzhydroxamsäure spielt sich demnach zuweilen beim Lagern von Phenylnitromethan von selbst ab, vielleicht unterstützt oder veranlaßt durch katalytisch wirkende Verunreinigungen.

442. Iwan Ostromisslensky und Aug. Bergmann: Untersuchungen über die Isomerie der Komplexverbindungen.

I. Über die asymmetrischen Komplexverbindungen des Platins.

[Aus dem Chem. Laboratorium für organ. und allem. Chemie der Kaiserl. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1910.)

A. Werner nimmt an, daß die vier Radikale im Molekül der Platodiamminsalze mit dem zentralen Platinatom in einer und derselben Ebene geordnet sind. Hieraus wird die Isomerie der Peyrone-schen Verbindungen mit den Derivaten der Reisetzen zweiten Basis erklärt⁴⁾:



¹⁾ Diese Berichte 35, 45 [1902].

²⁾ Nef, diese Berichte 29, 1218 [1896]; Hollemann, Rec. trav. chim. Pays-bas 15, 356 [1897].

³⁾ Compt. rend. 140, 1398 [1905].

⁴⁾ Die Abwesenheit der Isomerie bei den cyclischen Komplexverbindungen vom allgemeinen Typus $\begin{array}{c} \text{a} \\ \text{b} \end{array} \text{Me} \begin{array}{c} \text{NH}_3 \cdot \text{R}' \\ \text{NH}_3 \cdot \text{R}'' \end{array}$ (a und b die elektronegative Gruppe, Me ein Metall, R' und R'' Kohlenstoffradikale) spricht jedenfalls zu-

Diese Hypothese zieht aber zwischen den Platinkomplexen und den Verbindungen der anderen vierwertigen Elemente, z. B. des Zinns, des Kohlenstoffs u. dergl. eine scharfe Grenze: die Radikale, bezw. die Atome dieser Verbindungen sind jedenfalls als im Raume geordnet zu betrachten. Andererseits ruft bekanntlich die Betätigung der sogenannten »Nebenvalenzen« anscheinend keine wesentliche Änderung in der Konfiguration der betreffenden Moleküle hervor. So sind z. B. die Verbindungen des vierwertigen Schwefels der allgemeinen Formel $\left[\begin{array}{c} a-S \begin{array}{l} \nearrow b \\ \searrow c \end{array} \end{array} \right]_x$ optisch aktiv¹⁾.

Würden nun die entsprechenden komplexen Verbindungen des Platins, z. B. $\begin{array}{c} a \\ \nearrow \\ b \end{array} \text{Pt} \begin{array}{l} \searrow \\ \searrow \\ m \\ n \end{array}$ oder $\left\{ \begin{array}{c} a \\ \nearrow \\ b \end{array} \text{Pt} \begin{array}{l} \searrow \\ \searrow \\ m \\ n \end{array} \right\} m_2$ u. dergl. auch in optischen Isomeren existenzfähig sein, so wäre hieraus zu folgern, daß die Schwerpunkte der Atome bezw. Radikale dieser Verbindungen jedenfalls nicht in einer Ebene geordnet sind. Die Isomerie der Verbindungen von Peyrone und Reiset müßte dann selbstverständlich auf einem anderen Wege erklärt werden²⁾.

Die entsprechende experimentelle Untersuchung schien uns auch von einer anderen Seite nicht ohne Interesse zu sein; sie würde erlauben zu entscheiden, ob es zwischen den sogenannten »Haupt- und »Nebenvalenzen« überhaupt einen wesentlichen Unterschied gibt³⁾.

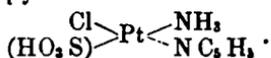
In der vorliegenden Arbeit wird eine beständige, asymmetrische, schön krystallisierende Platinverbindung beschrieben, und zwar das

gunsten der Wernerschen Auffassung; denn diese Auffassung setzt die Unmöglichkeit der Isomerie gerade im gegebenen Falle voraus. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß derartige Isomere unter geeigneten Bedingungen existenzfähig sind; es fehlt bis jetzt nur an einer allgemein anwendbaren Methode zu deren Darstellung; die einfachste Verbindung dieser Art, das Platoäthylen-diamminchlorid, zersetzt sich beim Erwärmen unter Verkohlung. Möglicherweise wird es gelingen, diese Isomerisation durch Belichtung der einen Verbindung mit ultravioletten Strahlen hervorzurufen. (Vergl. darüber I. Ostromisslensky und Aug. Bergmann, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **42**, 613 und 615 [1910] und Ramberg, diese Berichte **43**, 580 [1910]).

¹⁾ Um diese Tatsache in Einklang mit seiner Theorie zu bringen, nimmt A. Werner an, daß die Asymmetrie dieser Verbindungen, somit auch ihre optische Aktivität durch den Bau des (»polaren«) Schwefelatoms selbst hervorgerufen ist: $\left[\begin{array}{c} a \\ \nearrow \\ \text{S} \\ \searrow \\ c \end{array} \begin{array}{l} + \\ b \end{array} \right]_x$. Vergl. A. Werner, »Lehrbuch der Stereochemie«, S. 317 [1904], Jena.

^{2) 3)} Unsere theoretischen Anschauungen beabsichtigen wir später an einer anderen Stelle ausführlich zu veröffentlichen.

cis-Plato-pyridin-ammin-chloro-sulfit,



Die saure Gruppe SO_3H haben wir in das Molekül mit Absicht eingeführt, um die Versuche zur Spaltung dieser Verbindung in optische Antipoden zu erleichtern. Außerdem beschreiben wir in dem experimentellen Teil einige neue Platinkomplexe.

Experimenteller Teil.

Plato-semi-toluyldiamin-chlorid,



ist noch nicht beschrieben worden.

5 g des Scheringschen Kaliumchloroplatinits wurden in Wasser gelöst; die filtrierte Lösung wurde mit 1.6 g des 1.3.4-Toluyldiamins (Kahlbaumsches Präparat) ca. 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Der Niederschlag wurde nach dem Absaugen mit Wasser und mit heißem Weingeist gewaschen und im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

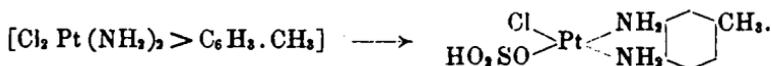
0.1494 g Sbst.: 0.0742 g Pt. — 0.2881 g Sbst.: 18.7 ccm N (17°, 758 mm).

$\text{PtCl}_2\text{N}_2\text{C}_7\text{H}_{10}$. Ber. Pt 50.22, N 7.24.

Gef. » 49.67, » 7.46.

Mikrokrystallinische, gelbliche Nadeln mit einem deutlichen Stich ins Grüne. Die Substanz ist in den gewöhnlichen Solvenzien unlöslich, etwas hygroskopisch; beim Erwärmen im Capillarrohr zersetzt sie sich allmählich, ohne zu schmelzen; beim längeren Stehen nimmt sie unter der Wirkung der Sonnenstrahlen eine hellere Färbung an.

Wir versuchten, von dieser Verbindung aus zu einem asymmetrischen Komplex zu gelangen:



Es ergab sich aber, daß die Cl-Atome hier durch die saure SO_3H -Gruppe nicht zu ersetzen sind. Beim Erwärmen einer wäßrigen Suspension der Substanz mit Ammonium- bzw. Natriumsulfit oder Bisulfit wird je nach der Temperatur und Konzentration der reagierenden Komponenten entweder ein violett gefärbter (A) oder ein farbloser (B), seidenglänzender, krystallinischer Niederschlag (feine Nadeln) ausgeschieden. An der Luft verliert A seine Färbung, indem es allmählich in das oben erwähnte Produkt B übergeht. Wird B angesäuert, so verwandelt es sich fast momentan in eine unlösliche, grünlichgelbe Substanz, die anscheinend mit dem ursprünglichen Platinchlorid identisch ist. Wir versuchten noch, in eine wäßrige Suspension des Plato-semitoluyldiamminchlorids Schwefligsäure einzuleiten. Bei 100°

tritt eine Reaktion ein, indem die Substanz rein gelbe Färbung annimmt, ohne aber in Lösung überzugehen. Die Analyse des filtrierten und getrockneten Niederschlages ergab:

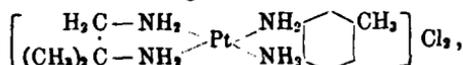
0.1155 g Sbst.: 0.1046 g CO₂, 0.0344 g H₂O. — 0.0798 g Sbst.: 0.0363 g Pt. — 0.1752 g Sbst.: 0.0782 g Pt.

[Cl(SO₃H)Pt(N₂H₁₀C₇)]. Ber. Pt 44.94, C 19.38, H 2.56.

[(SO₃H)₂Pt(N₂H₁₀C₇)]. » » 40.66, » 17.53, » 2.52.

Gef. » 45.49, » 24.70, » 3.30.
» 44.64, » 24.70, » 3.30.

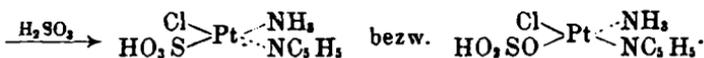
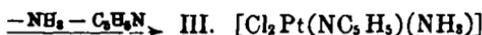
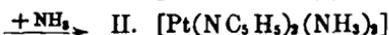
Plato-semi-isobutylendiamin-chlorid, [Cl₂Pt(NH₂)₂C₄H₉], ebenso wie die asymmetrische Verbindung



scheinen nicht existenzfähig zu sein.

Beim Zusammenbringen von Isobutylendiamin¹⁾ mit K₂PtCl₆ bezw. Platosemitoluylendiaminchlorid (letzteres in wäßriger Suspension) scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ein amorpher, tiefschwarz gefärbter Niederschlag sofort aus, und die Lösung geht auch tiefschwarz gefärbt durch das Filter²⁾.

Plato-semi-pyridin-ammin-chlorosulfit ist von uns in folgender Weise dargestellt worden:



Die ersten drei Phasen des gesamten Prozesses wurden nach Angaben von Jörgensen³⁾ ausgeführt. Zur Darstellung des Chlorosulfits leitet man in eine wäßrige Suspension des Platosemipyridinamminchlorids (III) unter Erwärmen auf einem kochenden Wasserbade einen Strom von Schwefligsäure ein. Nach einiger Zeit geht das Chlorid (III) zum größten Teile in Lösung über, und es bleibt auf dem Boden des Gefäßes nur eine unbedeutende Menge einer gelb gefärbten Substanz, die wir der Kürze halber als A bezeichnen (siehe weiter unten S. 2773); sie ist mit dem ursprünglichen Chlorid nicht identisch.

¹⁾ Das Präparat wurde nach Angaben von K. W. Ssidorenko hergestellt. Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 1906, 955.

²⁾ Dieselbe Erscheinung tritt auch beim Zusammenbringen von K₂PtCl₆ mit dem Kaliumsalz der *asym.* Dimethylbernsteinsäure auf.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 489 [1886].

Aus der filtrierten und etwas auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampften Lösung scheiden sich nach ruhigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen farblose, wasserhelle, glasglänzende Krystalle des Platosemipyridinamminchlorosulfits aus, die außerordentlich flächenreich sind; sie sind beim weiteren Stehen der Lösung fast in beliebiger Größe zu erhalten.

Die Substanz löst sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Chloroform dagegen ist sie in reinem Zustande fast unlöslich. Im Capillarröhrchen erhitzt, bläht sie sich bei ca. 173° plötzlich auf, indem sie eine gelbe Färbung annimmt, ohne dabei zu verkohlen. Die Substanz enthält Schwefel (Nitroprussidnatrium, essigsäures Blei) und Chlor (Silbernitrat); die wäßrigen Lösungen reagieren auf Lackmuspapier sauer. Mit Brucin gibt sie ein in gewöhnlichen Solvenzien sehr leicht lösliches Salz, bezw. eine Doppelverbindung, die sich aus wäßrigem Alkohol in großen, durchsichtigen Tafeln ausscheidet. Beim Erwärmen des Chlorosulfits mit Ätznatron wird Ammoniak (Nesslers Reagens) und Pyridin entwickelt; letzteres ist in diesem Falle durch den eigentümlichen Geruch leicht nachweisbar.

0.12090 g Sbst.: 0.05776 g Pt. — 0.08896 g Sbst.: 5.6 ccm N (16°, 762.5 mm). — 0.18394 g Sbst.: 0.10221 g CO₂, 0.03684 g H₂O.

[Pt(Cl)(SO₃H)(NH₃)(NC₅H₅)]. Ber. Pt 47.80, N 6.89, C 14.72, H 2.23.
Gef. » 47.78, » 7.81, » 15.15, » 2.24.

Hieraus ergibt sich die Struktur der Verbindung als Platosemipyridinamminchlorosulfid, in welchem das zentrale Platinatom mit vier verschiedenen Radikalen verbunden erscheint. Die Strukturformel



scheint jedoch allen Tatsachen nach am besten die Eigenschaften dieser Verbindung wiederzugeben, da das Schwefelatom hier wie auch bei einigen komplexen Platosulfiden und Seleniden außerordentlich fest gebunden ist¹⁾.

Krystallographisch wurde diese Verbindung durch A. E. Fersmann untersucht. Der genannte Forscher teilte uns die Ergebnisse dieser Untersuchung freundlichst mit²⁾.

»Die Substanz krystallisiert prachtvoll aus wäßrigen Lösungen in großen Polyedern. Die Krystalle gehören zur Holoedrie des monoklinen Systems,

¹⁾ Eine quantitative Schwefelbestimmung ist hier nach der üblichen Methode nicht möglich. Die entsprechenden Versuche sind im Gange. Wir beabsichtigen, dieses Studium auch auf einige andere komplexe Platosulfite bezw. Chlorosulfite u. dgl. auszudehnen.

²⁾ Es ist uns eine angenehme Pflicht, Hrn. A. E. Fersmann unseren besten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

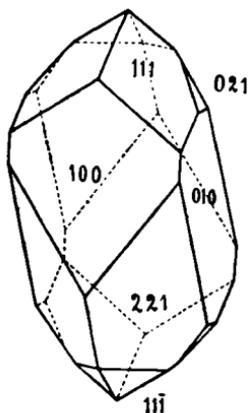
wobei die Ätzfiguren, die mit Hilfe von Chloroform hervorgerufen wurden, diese Schlußfolgerung vollkommen bestätigen.

Die normale Stellung führte zu folgenden Achsenverhältnissen:

$$0.966 : 1 : 0.712. \quad \beta = 91^{\circ} 43'.$$

Die Kombinationen sind:

$$\{100\} \{010\} \{001\} \{101\} \{111\} \{\bar{1}11\} \{021\} \{\bar{2}21\}.$$



Die wichtigste Form ist in der gewöhnlichen Kombination auf beistehender Zeichnung angegeben.

Vollkommene Spaltbarkeit nach $\{100\}$. Die Ebene der optischen Achsen ist zur Symmetrieebene \perp .

Die ausführliche kristallographische Beschreibung dieser Verbindung wird in den Berichten der St. Petersburger Akademie der Wissenschaften erscheinen.«

Bei der Krystallisation der Chlorosulfonsäure aus der Mutterlauge scheidet sie sich nicht selten in gelbgefärbten, aber durchsichtigen Krystallen aus; manchmal werden auch gelbe Krystalle von einem anderen Habitus ausgeschieden.

Die nähere Prüfung dieser gelben Substanz ergab, daß dieselbe mit A (siehe oben) identisch ist; von der Chlorosulfonsäure läßt sie sich leicht infolge ihrer bedeutend größeren Löslichkeit in Chloroform trennen.

Es ist somit für die Reindarstellung des Platosemipyridinaminchlorids zu empfehlen, die Mutterlauge des *cis*-Platopyridinaminchlorids (III) nach dem Behandeln mit Schwefligsäure auf dem Wasserbade vorsichtig zur Trockne einzudampfen und die rückständige Masse zwecks Entfernung der gelben Substanz A mit kochendem Chloroform zu behandeln.

Dann geht A in Lösung über, während das Platosemipyridinaminchlorosulfit in Form einer farblosen Masse als Rückstand bleibt; letzterer ist einmal aus Wasser umzukrystallisieren.

Man kann natürlich die eben erwähnte, mit Schwefligsäure behandelte Mutterlauge der Extraktion mit Chloroform direkt unterwerfen.

Substanz A. Die Substanz A läßt sich leicht aus Chloroform in Form glänzender, intensiv gelbgefärbter Prismen erhalten. Sie ist in heißem Wasser leicht, in kaltem dagegen schwerer löslich. Der Gehalt an Platin und Stickstoff ist derselbe wie bei Platosemipyridinaminchlorosulfonsäure, weshalb wir diese beiden Verbindungen an-

fangs als zwei Isomere betrachteten. Die Substanz A enthält aber keinen Schwefel.

Die Analyse ergab:

I. 0.0947 g Sbst.: 0.0450 g Pt. — II. 0.1870 g Sbst.: 0.1854 g CO₂, 0.0482 g H₂O. — III. 0.1565 g Sbst.: 9.0 cem N (15°, 759 mm).

Pt ClNH₂NC₃H₅. Ber. Pt 53.86, N 7.75, C 16.57, H 2.22.

Pt Cl₂(NC₃H₅)₂. » » 46.00, » 6.62, » 28.30, » 2.37.

Gef. » 47.52, » 6.67, » 27.04, » 2.88.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

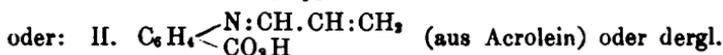
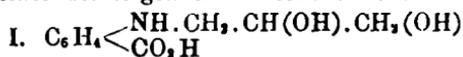
Moskau, 1910.

448. Iwan Ostromisslensky und Alexander Pamfilow: Über den Mechanismus der Indigo-Bildung aus Anthranilsäure und mehrwertigen Alkoholen. Eine neue Indigo-Synthese.

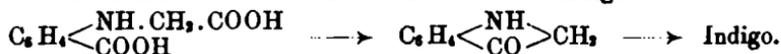
[Aus dem Chem. Laboratorium der Kaiserl. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1910.)

Beim Zusammenbringen von Anthranilsäure und Glycerin (bezw. Acrolein, Epichlorhydrin, Cellulose und vielen anderen mehrwertigen Alkoholen) mit Ätzkali verläuft die Synthese des Indigos offenbar unter Bildung einer der folgenden Zwischenstufen:



Diese unter den gegebenen Bedingungen nicht existenzfähigen Stoffe werden nun durch Kalischmelze bei ca. 300° zu der beständigen Phenylglycin-*o*-carbonsäure, die bekanntlich aus der Schmelze leicht zu isolieren ist, oxydiert. Die letztere Säure liefert nun bei weiterem Erhitzen mit Kali in bekannter Weise Indigo:



Es geht hier also die Oxydation der Alkoholgruppe .CH(OH) .CH₂(OH) und dergl. zu Carboxyl glatt vor sich, ohne daß dabei eine weitergehende Zersetzung der reagierenden Komponente eintritt¹⁾ ²⁾.

¹⁾ Die oxydierende Wirkung der Ätzalkalien bei hoher Temperatur ist bis jetzt sehr wenig studiert worden; sie ist vielleicht auf Dissoziation der stets anwesenden Wassermoleküle zurückzuführen. (Vergl. weiter unten Fußnote 2.)

²⁾ Bei Oxydation der Verbindung II (siehe oben) erfolgt wahrscheinlich gleichzeitig auch die Reduktion der Gruppe .N:CH. zu .NH.CH₂.; so geht