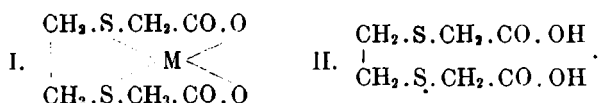


106. Ludwig Ramberg und Åke Tiberg: Einige komplexe Verbindungen der Äthylen-thioglykolsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Lund.]

(Eingegangen am 21. Februar 1914.)

Der eine von uns hat gefunden, daß verschiedene Sulfidsäuren, in welchen der Schwefel am α -Kohlenstoffatom gebunden ist, eine ausgesprochene Neigung zur Bildung komplexer Metallverbindungen besitzen, welche zuweilen zur Klasse der inneren Komplexsalze gehören¹⁾. Andererseits hat L. Tschugaeff²⁾ gezeigt, daß die Disulfide vom Typus $R.S.CH_2.CH_2.S.R$ befähigt sind, mit vielen Metallsalzen Komplexe zu bilden, welche weitaus beständiger sind als die Metallsulfidverbindungen der Monosulfide. In Anbetracht dieser Tatsachen wäre es zu erwarten, daß von einer zweibasischen Disulfidsäure, in welcher die beiden Schwefelatome in α -Stellung zu je einer Carboxylgruppe gebunden und zugleich durch zwei Kohlenstoffatome getrennt sind, sehr beständige Komplexverbindungen verschiedener Typen sich ableiten ließen, unter denen die inneren Komplexsalze vom Typus I, wo M ein zweiwertiges Metall mit der Koordinationszahl 4 ist, besonderes Interesse beanspruchen dürften.



Die einfachste Säure dieser Art, die soeben als Beispiel gewählte Äthylen-thioglykolsäure (II), scheint noch nicht beschrieben zu sein³⁾. Wir haben indessen gefunden, daß sie in einfachster Weise gewonnen werden kann, und zwar durch Kochen einer konzentrierten,

¹⁾ Svensk Kem. Tidskr. **15**, 160 [1903]; Z. a. Ch. **50**, 439 [1906]; B. **46**, 3886 [1913]; K. Fysiografiska Sällsk's Handl. (Lund), N. F. Bd. **19**, Nr. 2, [1908] und Bd. **25**, Nr. 2 [1914]; vergl. auch S. Tydén, Di-thiodiglykolatoplatsosyra, Dissertation, Lund 1911.

²⁾ B. **41**, 2222 [1908]; **43**, 1200 [1910]; Z. a. Ch. **82**, 401 [1913]; C. r. **154**, 33.

³⁾ Nach einer Privatmitteilung des Hrn. Prof. J. M. Lovén hat Aug. Olbers in den siebziger Jahren den Äthylester dieser Säure im hiesigen Laboratorium durch Einwirkung von Chloressigester auf Natrium-äthylenmercaptid dargestellt. Auch die Säure dürfte Olbers in den Händen gehabt haben; er hat aber unseres Wissens über diese Untersuchung nichts veröffentlicht. Das Anilid ist von Beckurts und Frerichs dargestellt worden (J. pr. [2] **74**, 25 [1906]), die isomere Äthyliden-thioglykolsäure von J. Bongartz (B. **21**, 479 [1888]).

stark alkalischen, wäßrigen Lösung von thioglykolsaurem Natrium mit Äthylenbromid. Da die Säure in kaltem Wasser (und selbstverständlich noch mehr in einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfat und freier Schwefelsäure) schwer löslich ist, kann sie aus der Lösung ihres Natriumsalzes durch Zusatz einer geeigneten Menge Schwefelsäure fast ganz rein und in einer Ausbeute von 77—80% der Theorie ausgeschieden werden.

Eine orientierende Untersuchung einiger Schwermetallverbindungen der Äthylen-thioglykolsäure zeigte sogleich, daß unsere Erwartungen bezüglich der Komplexbildungsfähigkeit der Säure erfüllt waren. In diesem Aufsätze sollen zwar nur einige Platinverbindungen und ein sehr charakteristisches Cuprosalz etwas näher beschrieben werden; als Beleg dafür, daß auch andre Salze dieser Säure komplex sind, wollen wir aber schon an dieser Stelle erwähnen, daß Chlorsilber von einer wäßrigen Lösung der Säure ziemlich glatt aufgenommen wird.

Durch Einwirkung von Äthylen-thioglykolsäure auf Kaliumplatinchlorür erhält man je nach den Versuchsbedingungen zwei verschiedene Verbindungen von der Zusammensetzung $\text{Pt}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Pt}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S})_2 \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{HCl}$. Beide sind zweibasische Säuren. Die erste entspricht offenbar der analog zusammengesetzten Verbindung der Thiodiglykolsäure¹⁾ und besitzt somit wahrscheinlich die Formel III; sie ist also zugleich Säure und inneres Komplexsalz²⁾. Nach Werners Nomenklatur ist sie als Bis-(äthylen-thioglykolato)-platosäure zu bezeichnen. Eine zweite mögliche Konstitution wird von der Formel IV angegeben. Es ist aber aus verschiedenen Gründen wenig wahrscheinlich, daß es gelingen würde, die beiden im Sinne der Formeln III und IV strukturierten freien Säuren darzustellen. Man kann aber erwarten, daß die Verhältnisse bei den entsprechenden Estern in dieser Beziehung günstiger sein werden.

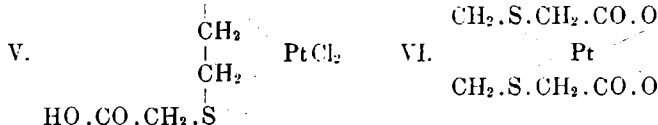
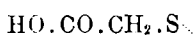
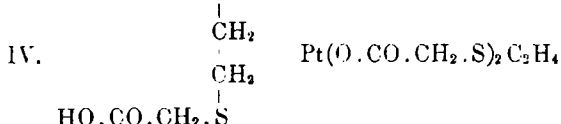
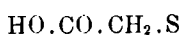
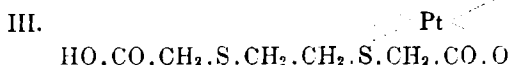
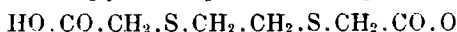
Die Konstitution der zweiten Verbindung dürfte der Formel V entsprechen, sie soll somit Dichloro-(äthylen-thioglykolato)-platosäure genannt werden. Ihrer Konstitution gemäß, muß sie in die *cis*-Reihe gehören, und eine isomere Form ist nicht zu erwarten.

Wenn die Dichloro-(äthylen-thioglykolato)-platosäure mit Silberacetat (oder ihre Salze mit Silbernitrat) gekocht werden, so entsteht das typische innere Komplexsalz (Äthylen-thioglykolato)-platin,

¹⁾ Z. a. Ch. 50, 443 [1906]; vergl. auch Tydén, l. c.

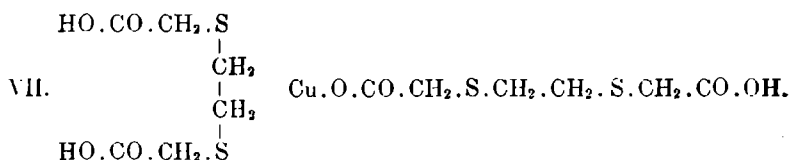
²⁾ Von einer Substanz dieser Konstitution sind zwei stereoisomere Formen möglich. Wir haben bis jetzt nur eine Form erhalten, welche aller Wahrscheinlichkeit nach die *cis*-Form ist.

VI. Diese Verbindung ist in keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel unverändert löslich; beim Kochen mit Eisessig und Salzsäure wird sie jedoch glatt gelöst, indem sie Chlorwasserstoff addiert und in Dichloro-(äthylen-thioglykolato)-platosäure umgewandelt wird.



Es ist bemerkenswert und steht mit der oben dargelegten Auffassung der Konstitution des (Äthylen-thioglykolato)-platinis völlig im Einklange, daß es trotz vieler Versuche nicht gelingen wollte, eine analoge Verbindung der Thiodiglykolsäure darzustellen. Weil das Schwefelatom der Sulfide regelmäßig nur eine Koordinationsstelle des Platinatoms in Anspruch nimmt, wäre ja eine solche Verbindung koordinativ ungesättigt; die Erfahrung hat aber gelehrt, daß derartige Platosulfid-Verbindungen nur ausnahmsweise existenzfähig sind.

Eine stark verdünnte, wäßrige Lösung der Äthylen-thioglykolsäure nimmt beim Kochen Kupferoxydul glatt auf. Die farblose Lösung liefert beim Erkalten prismatische Krystalle der Zusammensetzung $\text{CuH.C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2.\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$. Weil die Koordinationszahl des einwertigen Kupfers 3 ist¹⁾, kann die Formel VII als wahrscheinlicher Ausdruck für die Konstitution dieser Verbindung betrachtet werden:



¹⁾ Bodländer und Storbeck, Z. a. Ch. 31, 1, 458 [1902]; Kohlschütter und Brittlebank, A. 349, 232 [1906]; Rosenheim und Stadler, Z. a. Ch. 49, 1 [1906].

Die Verbindung ist auch in feuchter Luft sehr beständig. Wegen ihrer leichten Bildung, Schwerlöslichkeit und großen Krystallisationsfähigkeit ist sie ein sehr charakteristisches Derivat der Äthylen-thioglykolsäure.

Experimentelles.

1. Darstellung der Äthylen-thioglykolsäure.

In eine unter Rückfluß lebhaft siedende Lösung von 36.8 g (0.4 Mol.) Thioglykolsäure und 50.4 g 95-proz. Natriumhydroxyd (1.2 Mol. NaOH) in 100 ccm Wasser wurden 37.6 g (0.2 Mol.) Äthylenbromid durch einen Habtrichter im Laufe etwa einer halben Stunde eingetropfelt. Wenn hierbei heftiges Stoßen auftrat, wurde der Hahn des Tropftrichters geschlossen, bis die Flüssigkeit wieder ruhig siedete. Nach etwa einer Stunde vom Beginn der Operation war das Äthylenbromid bis auf einen kleinen Rest verbraucht worden, und eine weiße Krystallmasse hatte sich ausgeschieden. Diese wurde durch Zusatz von 30 ccm Wasser wieder aufgelöst, und das Kochen noch eine Stunde fortgesetzt. Nach dem Erkalten wurde die gelbliche Flüssigkeit mit einem kalten Gemisch aus 80 g konzentrierter Schwefelsäure und etwa dem gleichen Volumen Wasser versetzt und über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tage wurde die aus farblosen Prismen bestehende Krystallmasse abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Ausbeute 32.5 g (77% der Theorie). Die Säure gab keine Reaktion auf SO_4^{2-} und schmolz etwas unscharf bei 108—109°.

0.2017 g Subst. verbrauchten 18.35 ccm 0.1040-n. Barytlauge.

Ber. Äquiv.-Gew. 105.1. Gef. 105.7.

0.1539 g Subst.: 0.3438 g BaSO_4 (die Substanz enthielt kaum eine Spur von Brom und ließ keine wägbare Menge Asche zurück).

$\text{C}_2\text{H}_4(\text{S}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{OH})_2$ (210.2). Ber. S 30.51. Gef. S 30.69.

Die Mutterlauge wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine krystallinische Masse zurück, welche, in kochendem Wasser gelöst, noch 2 g fast reine Äthylen-thioglykolsäure (Schmp. 106—108°, Äquiv.-Gew. 105.3) lieferte und daneben Dithioglykolsäure und etwas unveränderte Thioglykolsäure enthielt. Die Totalausbeute an Äthylen-thioglykolsäure war somit 34.5 g = 82% der Theorie. Wie ersichtlich, ist das Aufarbeiten der Mutterlauge kaum der Mühe wert.

Aus heißem Wasser umkrystallisierte Säure schmolz bei 108—109°, hatte das Äquiv.-Gew. 105.7 und gab bei der Analyse 30.34% S. Weil somit der Schmelzpunkt noch etwas unscharf und das Äquiv.-Gewicht etwas zu hoch war, dürfte die umkrystallisierte Säure noch eine kleine Menge einer schwer entfernbaren Verunreinigung enthalten haben.

Die Säure ist in kaltem Wasser nur wenig, in heißem sehr leicht löslich. In Äther ist sie ziemlich schwer löslich.

2. Bis-(äthylen-thioglykolato)-platosäure.

Diese Säure wird am besten in folgender Weise dargestellt: In eine heiße Lösung von 2.30 g ($1 \cdot 1/100$ Mol.) Äthylen-thioglykolsäure in 200 ccm Wasser wird eine Lösung von 2.07 g ($1/200$ Mol.) Kaliumplatinchlorür in 25 ccm Wasser im Laufe von etwa 10 Minuten unter Rühren eingetröpfelt. Die rote Farbe des Kaliumplatinchlorürs verschwindet schnell, und die Lösung wird schwach grüngelb. Nach kurzer Zeit erscheinen mikroskopische Prismen, die gewöhnlich halbkugelförmige Aggregate bilden, welche fast wie Tröpfchen aussehen. Nach 10—12 Stunden werden die Krystalle abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 2.75 g = 87% der theoretischen. Das Krystallpulver ist fast farblos, nur etwas gelbstichig.

Die Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, auch in der Siedhitze. Weil sie in andren Flüssigkeiten noch weniger löslich ist, kann sie in keiner andren Weise umkrystallisiert werden, als durch Lösen in der äquivalenten Menge Sodalösung und Fällen mit einem kleinen Überschuß von Schwefelsäure. Indessen ist das nach obiger Vorschrift erhaltene Rohprodukt fast ganz rein, wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

0.2248 g lufr. Subst.: 0.0696 g Pt, 0.3372 g BaSO₄. — 1.0704 g Subst.: 0.0314 g H₂O (Verlust bei 150°).

H₂Pt(C₆H₈O₄S₂)₂ + H₂O (631.6). Ber. Pt 30.90, S 20.31, H₂O 2.85.
Gef. » 30.96, » 20.61, » 2.93.

Die Säure hat große Neigung, andre, in der Lösung befindliche Stoffe bei der Krystallisation mitzunehmen. Wenn sie z. B. auszukrystallisieren anfängt, noch ehe alles Kaliumplatinchlorür verbraucht worden ist, so sind die Krystalle mehr oder weniger chamois gefärbt, indem sie etwas Kaliumplatinchlorür einschließen. Daß die analysierte Probe einen um etwa 1.5% zu hohen Schwefelgehalt aufwies, hat ohne Zweifel seinen Grund darin, daß die Säure etwas von der im Überschusse verwendeten Äthylen-thioglykolsäure eingeschlossen hatte.

Bis-(äthylen-thioglykolato)-platosäure entsteht auch nach und nach, wenn eine Lösung von Natriumplatinchlorid (1 Mol.) mit äthylen-thioglykolsaurem Natrium (3 Mol.) versetzt wird, indem das Platinchlorid von der Säure zu Chlorür reduziert wird.

Das Natriumsalz, Na₂Pt(C₆H₈O₄S₂)₂ + 10H₂O, wird erhalten durch Lösen einer gewogenen Menge der Säure in dem berechneten Volumen 1-n. Sodalösung. Die gelbgrüne Lösung liefert beim frei-

willigen Verdampfen große, farblose, platte Prismen, die in kaltem Wasser leicht löslich sind. Sie verwittern an der Luft.

0.3461 g Sbst. (zwischen Fließpapier gepreßt): 0.0755 g H₂O (Verlust bei 120°, die Probe wurde etwas gelblich), 0.0580 g Na₂SO₄, 0.0804 g Pt.

Na₂Pt(C₆H₈O₄S₂)₂ + 10H₂O (837.8). Ber. Na 5.49, Pt 23.30, H₂O 21.50.
Gef. » 5.43, » 23.23, » 21.81.

3. Dichloro-(äthylen-thioglykolato)-platosäure.

Darstellung: Eine kalte Lösung von 4.15 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) Kaliumplatinchlorür in 25 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 2.10 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Äthylen-thioglykolsäure in 25 ccm Wasser gemischt. Fast momentan erschien ein farbloser, krystallinischer Niederschlag von Bis-(äthylen-thioglykolato)-platosäure. Nachdem dieser sich abgesetzt hatte, war die Flüssigkeit noch rot von unzersetztem Kaliumplatinchlorür. Als aber im siedenden Wasserbade unter Rühren erhitzt wurde, löste sich der Niederschlag bald auf, und die Lösung wurde im Laufe weniger Minuten grüngelb. Beim Erkalten wurde ein gelbes Öl ausgeschieden, das nach einigen Stunden krystallinisch erstarrte. Ausbeute 3.90 g. Die Mutterlauge lieferte beim freiwilligen Verdampfen noch 0.72 g. Totalausbeute somit 4.62 g = 97% der Theorie.

Das Rohprodukt wurde in einer kochenden Mischung aus 8 ccm Eisessig und 2 ccm Wasser, welche mit 5 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt wurde, gelöst. Diese Lösung lieferte beim Erkalten kleine, gelbe, warzenförmig gruppierte Krystalle, die in kaltem Wasser und Eisessig schwer löslich waren und bei 242° schmolzen (schnelles Erhitzen, Probe bei 230° eingeführt).

0.2938 g lufttr. Sbst.: 0.1203 g Pt. — 0.2068 g Sbst.: 0.0846 g Pt, 0.1248 g AgCl, 0.2022 g BaSO₄.

(HO.CO.CH₂.S)₂C₂H₄, PtCl₂ (476.3). Ber. Pt 40.98, Cl 14.89, S 13.47.
Gef. » 40.95, 40.91, » 14.93, » 13.43.

Das Kaliumsalz, (KO.CO.CH₂.S)₂C₂H₄, PtCl₂ + H₂O, wurde in folgender Weise erhalten: Eine Lösung von 8.30 g ($\frac{2}{100}$ Mol.) Kaliumplatinchlorür in 50 ccm Wasser wurde mit einer mit Pottasche genau neutralisierten Lösung von 4.20 g ($\frac{2}{100}$ Mol.) Äthylen-thioglykolsäure in 15 ccm Wasser versetzt. Die Farbe des Gemisches wurde nach und nach grüngelb. Beim freiwilligen Verdampfen schied sich eine gelbe, undeutlich krystallinische Masse aus, welche, nachdem die Hauptmenge des Wassers verdampft war, scharf abgesaugt wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser wurden gelbe, mikroskopische Nadeln oder Prismen erhalten, die in kaltem Wasser sehr leicht löslich waren.

0.4814 g lufttr. Sbst.: 0.1674 g Pt, 0.1463 g K_2SO_4 .
 (KO.CO.CH₂.S)₂C₂H₄, PtCl₂ + H₂O (570.5). Ber. K 13.71, Pt 34.21.
 Gef. » 13.64, » 34.77.

Wegen der großen Löslichkeit ist es schwierig, das Salz in der oben beschriebenen Weise rein zu erhalten. Auch läßt die Ausbeute viel zu wünschen übrig. Das Salz wird besser durch Neutralisation der Säure mit Pottasche dargestellt. Obiger Versuch wurde aber ausgeführt, um zu sehen, ob das (Äthylen-thioglykolato)-platin unter den gewählten Versuchsbedingungen isoliert werden könnte, was aber nicht der Fall war. Dieses Resultat ist insofern von Interesse, als es zeigt, daß das Chlor im Äthylen-thioglykolato-Komplex viel fester gebunden ist, als in den entsprechenden Verbindungen der Äthyl-thioglykol-, Phenyl-thioglykol- und Thiodiglykolsäure.

4. (Äthylen-thioglykolato)-platin.

In eine kochende Lösung von 2.69 g Dichloro-(äthylen-thioglykolato)-platosäure in etwa 300 ccm Wasser wurden 1.88 g Silberacetat nach und nach eingetragen und das Kochen fortgesetzt, bis das Silberacetat in Chlorsilber umgewandelt worden war (etwa $\frac{1}{2}$ Stunde). Die trübe Flüssigkeit wurde 24 Stunden im Dunklen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Ammoniakflüssigkeit kalt digeriert, bis alles Chlorsilber gelöst war. Der ungelöste Rest wurde abgesaugt, gründlich gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute nur 0.29 g (ber. 2.28 g). Das Produkt war ein farbloses, mikrokristallinisches Pulver, das nicht umkristallisiert werden konnte, weil es in allen Lösungsmitteln unlöslich war. Die Analysen zeigten, daß es fast reines (Äthylen-thioglykolato)-platin war.

0.1135 g Sbst.: 0.0549 g Pt. — 0.1778 g Sbst.: 0.0857 g Pt, 0.2035 g BaSO₄.

Pt(O.CO.CH₂.S)₂C₂H₄ (403.4). Ber. Pt 48.39, S 15.90.
 Gef. » 48.37, 48.20, » 15.72.

Dieselbe Verbindung haben wir auch durch Kochen einer sehr verdünnten Lösung von dichloro-(äthylen-thioglykolato)-platosäurem Kalium mit der äquivalenten Menge Silbernitrat erhalten. Je langsamer die Substanz aus der Lösung ausgeschieden wird, um so besser wird die Ausbeute, indem das Krystallpulver grobkörniger wird, und somit beim Auslösen des Chlorsilbers vom Ammoniak weniger angegriffen wird.

5. Cuprosalz, CuH.C₆H₈O₄S₂.C₆H₁₀O₄S₂.

Eine Lösung von 5.00 g Äthylen-thioglykolsäure (0.0238 Mol.) in etwa 1000 ccm Wasser wurde 15 Minuten gekocht, um den gelösten

Sauerstoff auszutreiben. Nach einigem Abkühlen wurden 0.72 g Kupferoxydul (0.005 Mol. Cu_2O) in die Lösung geschüttet und dann wieder zum Kochen erhitzt. Beim Umschwenken wurde das Kupferoxydul schnell gelöst. Die farblose Flüssigkeit wurde durch ein Faltenfilter gegossen und in einem bedeckten Becherglase erkalten gelassen. Sie fing bald an, farblose prismatische Krystalle abzusetzen. Nach und nach wurde die Lösung schwach blaugrün durch die oxydierende Einwirkung des Luftsauerstoffs. Am folgenden Tage wurden die Krystalle abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 4.49 g = 93% der auf Kupferoxydul berechneten.

0.6074 g Sbst.: 0.0996 g CuO. — 0.7726 g Sbst.: 0.1010 g Cu. —
0.1241 g Sbst.: 0.2379 g BaSO_4 .

$\text{CuH.C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$ (483.0). Ber. Cu 13.16, S 26.56.
Gef. » 13.10, 13.07, » 26.34.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser fast unlöslich; auch in der Siedehitze ist ihre Löslichkeit sehr klein.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

107. R. F. Weinland und Wilhelm Denzel:
Über Brenzcatechin-Verbindungen des Aluminiums, sowie über
einige Alkalisalze des Brenzcatechins.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 17. Februar 1914.)

I. Aluminium-Brenzcatechin-Alkaliverbindungen.

Vom dreiwertigen Eisen hatte der eine von uns in Gemeinschaft mit K. Binder¹⁾ beobachtet, daß es durch Brenzcatechin gegen Alkali maskiert wird, und daß in den so entstehenden tiefroten Lösungen Alkalisalze einer roten Tribrenzcatechin-ferrisäure, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{H}_3$, enthalten sind.

Außerdem wurden dann noch Salze einer violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure²⁾, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{H}$, aufgefunden.

Ebenso wie Eisen wird auch Aluminium durch Brenzcatechin gegen Ammoniak maskiert, und die Vermutung, daß es sich hierbei um eine Brenzcatechin-aluminiumsäure handelt, hat sich bestätigt. Wir konnten aus den betreffenden Lösungen Alkalisalze einer dreibasischen, der obigen Tribrenzcatechin-ferrisäure

¹⁾ B. 45, 148 [1912].

²⁾ B. 45, 1113 [1912].