

**221. Arthur Rosenheim und Walter Händler¹⁾:
Über die Struktur der Platin(II)-Ammine.
(Vorläufige Mitteilung.)**

(Eingegangen am 21. Mai 1926.)

In einer jüngst erschienenen Abhandlung haben H. Reihlen und K. Th. Nestle²⁾ in experimentell sehr schöner Weise den Nachweis geführt, daß die zwei Isomeren des Dichlor-diammin-platins(II) sich durch Polymerie unterscheiden, und zwar, daß die bisher als *cis*-isomer bezeichnete Verbindung monomer und die *trans*-isomere dimer ist. Sie erhielten dieses Ergebnis bei Bestimmung der Molekulargröße in flüssigem Ammoniak in ganz einwandfreier Weise.

Damit ist ein Problem der Lösung näher gebracht, das bisher in einem sehr störenden Widerspruch zu den Grundanschauungen der Wernerschen Koordinationslehre stand. Die Erklärung der *cis-trans*-Isomerie von Platin(II)-Salzen durch Annahme der Lagerung der Liganden in den Richtungen der Diagonalen eines Rechtecks nach Werner, also die Annahme einer planimetrischen Isomerie, verträgt sich nicht mit der stereochemischen Anschauungsweise, die nicht nur die Grundlage der Wernerschen Koordinationslehre, sondern unserer gesamten heutigen Strukturchemie bildet. Besonders störend wurde dieser Widerspruch, seitdem für andere Zentralatome mit der Koordinationszahl 4 die stereochemische Struktur der komplexen Verbindungen bewiesen ist. Dies geschah z. B. durch den Nachweis der optischen Spaltbarkeit der innerkomplexen Verbindungen des Bors durch Böeseken und seine Schüler, denen es in den letzten Jahren gelungen ist, die Bordsalicylsäure in optische Isomere zu zerlegen und damit den Nachweis zu führen, daß diese Verbindung eine den Spiranen analoge Konstitution besitzt.

Mit dem Nachweis der Polymerie der beiden Isomeren der Platin(II)-Ammine ist, wie auch Reihlen und Nestle hervorheben, noch nicht bewiesen, daß die Annahme ebener Lagerung in diesen Verbindungen falsch sei, und dieser Nachweis konnte zwingend nur erbracht werden, wenn es gelang, auch hier eine geeignete Platin(II)-Verbindung in optisch-aktive Isomere zu spalten. Diese Möglichkeit erscheint auch nach dem Befunde von Reihlen und Nestle um so weniger ausgeschlossen, als gerade die *cis*-Form, die allein zur Darstellung spiran-artiger Komplexe geeignet ist, monomer ist, während die *trans*-Form, bei der von vornherein die Darstellung solcher Komplexe ausgeschlossen ist, dimer ist.

Mit derartigen Versuchen waren wir schon längere Zeit vor dem Erscheinen der oben erwähnten Abhandlung beschäftigt, und wenn auch unsere Versuche vorläufig noch nicht zu einem abgeschlossenen Ergebnis geführt haben und nur negative Resultate lieferten, werden wir durch das Erscheinen der Abhandlung von Reihlen genötigt, den gegenwärtigen Stand unserer Untersuchung mitzuteilen.

Im Gegensatz zu der Arbeit von Reihlen und Nestle, bei der für Molekulargewichts-Bestimmungen eine möglichst elektrolytisch nicht dissoziierende Verbindung, mithin eine Diamino-diacido-platin(II)-Verbindung

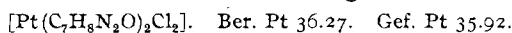
¹⁾ Aus der Promotionsarbeit von W. Händler, Berlin 1926.

²⁾ A. 447, 211 [1926].

zu verwenden war, konnten wir nur eine Verbindung aus den elektrolytisch dissoziierenden Reihen, also ein Tetrammin-platin(II)-Salz anwenden, um dieselbe durch Salzbildung mit einem optisch-aktiven Anion möglichst zu spalten. Wir mußten also die Tetrammin-platin-Verbindung einer 2-zähligen organischen Base, die möglichst selbst nicht optisch-aktiv war, aber mit einem zentralen Platinatom zwei unsymmetrisch konstituierte Ringe bildete, anwenden, um zu einem spiran-artig konstituierten Gebilde zu gelangen. Zur Darstellung dieser Verbindung gingen wir vom Platin(II)-Kaliumchlorid, K_2PtCl_4 , aus, aus dem wir durch Einwirkung von molekularen Mengen der organischen Basen zunächst die unlöslichen, meist gelb gefärbten Dichloro-diammin-platin(II)-Verbindungen abschieden, die wir dann durch weitere Einwirkung der organischen Base in wäßriger Lösung in die wasser-löslichen, meist hell oder weiß gefärbten Tetrammin-platin-Salze überführten.

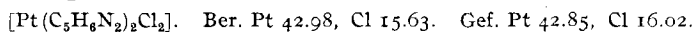
Als geeignete Basen wurden zunächst aliphatische Diamine erprobt. Da Äthylendiamin und Propylendiamin nicht zu unsymmetrisch konstituierten Ringen führen konnten, wurde das *i*-Butylendiamin, $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, aus *i*-Butylendibromid dargestellt. Es zeigte sich aber, daß die Platin(II)-ammin-Verbindung dieses Amms, wie die aller unsymmetrischen aliphatischen Diamine, ganz unbeständig ist, und daß bei der Darstellung sofort Reduktion zu metallischem Platin eintritt. Diese Erfahrung stimmt mit einer Beobachtung von Ostromisslensky³⁾ vollständig überein.

Weitere Versuche wurden mit Amino-pyridinen ausgeführt. Das α -Amino-pyridin reagiert nach Untersuchungen von Marckwald⁴⁾ allerdings ebenso wie die γ -Verbindung bei der Salzbildung, einbasisch, während β -Amino-pyridin jedoch zweibasisch fungiert. Merkwürdigerweise hat Hahn⁵⁾ gefunden, daß das *N*-Acetyl- α -amino-pyridin bei der Komplexbildung mit Kupfersalzen 2-zählig reagiert. Diesen Befund konnten wir bei der Einwirkung auf Platin(II)-Verbindungen nicht bestätigen. Wurde eine Lösung von K_2PtCl_4 mit 1 Mol Acetyl- α -amino-pyridin versetzt, so fiel die Hälfte des Platins als gelbes Dichloro-bis-acetyl- α -amino-pyridin-Platin(II) aus, und erst bei Zusatz eines zweiten Moles der Base war die Fällung quantitativ. Der abgesaugte und lufttrockene Niederschlag erwies sich als



Das Acetyl- α -amino-pyridin reagiert also hier 1-zählig.

Nach Angaben von Fridel⁶⁾ wurde unter einigen apparativen Vervollkommnungen aus Pyridin β -Nitro-pyridin und hieraus β -Amino-pyridin dargestellt. Bei Einwirkung dieser Verbindung auf K_2PtCl_4 wurde dieselbe Erfahrung gemacht wie bei dem Acetyl- α -amino-pyridin. Auch diese Base reagiert, trotzdem sie bei der Salzbildung zweibasisch ist, bei der Komplexbildung 1-zählig. Die erhaltene gelbe, krystallisierte, in Wasser unlösliche Substanz entsprach der Formel



Während diese beiden Basen also zur Darstellung spiran-artiger Platin(II)-Verbindungen nicht anwendbar waren, konnte mit Erfolg das *m*-Toluylen-

³⁾ B. 43, 2768 [1910]. ⁴⁾ B. 27, 1320, 1330 [1894].

⁵⁾ Z. a. Ch. 144, 117 [1925]. ⁶⁾ M. 34, 759 [1913].

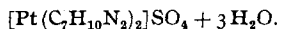
diamin-(1.3.4) angewandt werden, von dem auch Ostromisslensky in der oben zitierten Arbeit das Monotoluyldiamin-dichlor-Platin(II) schon dargestellt hat. Diese Verbindung wurde durch Einwirken von 1 Mol der Base auf 1 Mol K_2PtCl_4 in quantitativer Ausbeute als gelbes Krystallpulver erhalten.

Zur Darstellung des löslichen Tetrammins wurde diese Verbindung in Wasser aufgeschlämmt, mit überschüssigem Toluyldiamin etwa 1 Stde. lang im Stickstoffstrom zum Sieden erhitzt. Die Lösung, die infolge eines Gehaltes geringer Mengen kolloidalen Platins dunkelblau gefärbt war, wurde nach dem Filtrieren unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, wobei gut ausgebildete, schwach gelblich gefärbte Blättchen ausfielen. Die abgesaugte Verbindung wurde über Ätzkali getrocknet und erwies sich als Di-toluyldiamin-platin(II)-chlorid.

$[Pt(C_7H_{10}N_2)_2]Cl_2$. Ber. Pt 38.26, Cl 13.92, N 10.98. Gef. Pt 38.34, Cl 13.68, N 11.12.

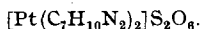
Sie ist in Wasser verhältnismäßig schwer löslich und in diesen wäßrigen Lösungen nicht sehr beständig. Sehr verd. Lösungen von etwa 0.3% sind zuerst schwach gelblich gefärbt, werden aber nach kürzerer Zeit unter Abscheidung von kolloidalem Platin braun bis schwarz.

Durch Umsetzung dieser Lösung mit Salzen lassen sich leicht andere Verbindungen darstellen. So wurde durch Zusatz von Ammoniumsulfat das schwer lösliche, gut kristallisierende Sulfat, durch Zusatz von Kaliumdithionat das noch schwerer lösliche, gelblichweiße Dithionat erhalten:



Ber. Pt 33.11, SO_4 16.30, $C_7H_{10}N_2$ 41.43.

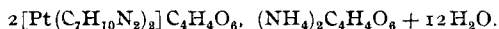
Gef. „ 32.95, „ 16.60, „ 41.68 (aus dem N-Gehalt berechnet).



Ber. Pt 32.56, S_2O_8 26.71, $C_7H_{10}N_2$ 40.80.

Gef. „ 32.70, „ 27.37, „ 40.48 (aus dem N-Gehalt berechnet).

Die Spaltung der Verbindung in optische Isomere wurde nach Werner, da brom-campher-sulfonsaures Silber das Chlorid unter Abscheidung von Platin zersetzte, mit Hilfe des Tartrates versucht. 3 g des Chlorids wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer kalt gesättigten Lösung von 20 g Ammoniumtartrat versetzt. Bei Eiskühlung schieden sich allmählich schwach gelbliche, durchsichtige Krystalle aus, von denen zwei Fraktionen gesammelt werden konnten. Die Verbindung ist in Wasser löslich, zersetzt sich dabei aber ziemlich schnell unter Abscheidung von kolloidalem Platin. Die Analyse zeigte, daß ein Ammoniumdoppeltartrat des Tartrats der Platinbase vorliegt, entsprechend der Formel:



Ber. Pt 24.77, N 8.89, C 30.49, H 5.34.

Gef. „ 24.75, 24.70, „ 8.77, „ 30.51, „ 4.99.

Nach Werner konnte mit Hilfe der *d*-Weinsäure eine Spaltung in optische Isomere zu erwarten sein. Zur Prüfung, ob dieselbe eingetreten sei, wurde die erste erhaltene Krystallfraktion des Salzes durch Verreiben mit rauchender Salzsäure in der Kälte in das Chlorid übergeführt und eine salzsäure-freie, wäßrige, 0.3-proz. Lösung desselben im Landolt'schen Polarisations-Apparat mit dreiteiligem Gesichtsfelde auf ihre optische Aktivität hin untersucht. In diesen allerdings sehr verd. Lösungen konnte ein optisches Drehungsvermögen nicht festgestellt werden.

Trotzdem nach A. Werners Erfahrungen die optisch-aktiven, mit Hilfe von Weinsäure gespaltenen Isomeren seiner Ammine durch Verreiben mit Salzsäure in der Kälte meistens nicht racemisiert werden, ist diese Gefahr wohl nicht ausgeschlossen, und der vorliegende negative Befund kann als definitiv beweisend noch nicht angesehen werden. Weitere Versuche sollen sich mit der Auffindung anderer geeigneter Platin(II)-Verbindungen⁷⁾ und möglichst mit der Verwendung anderer Spaltungsmethoden beschäftigen.

Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, Berlin N.

222. H. P. Kaufmann: Die Ermittlung der Zusammensetzung von Holzölen mit Hilfe der Rhodanzahl.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 12. Mai 1926.)

Eine Anzahl ungesättigter Verbindungen lagert Brom nicht an, so z. B. das Tetraphenyl-äthylen¹⁾, die Benzal-malonsäure²⁾ und das α -Phenyl-zimtsäurenitril³⁾. Sogar die als „aktiv“ bezeichnete Doppelbindung der Enole kann gegenüber Brom indifferent sein⁴⁾. Mein Bestreben ging nun dahin, das anomale Verhalten derartiger Stoffe gegenüber Brom bei der quantitativen Analyse von Gemischen mehrerer ungesättigter Verbindungen auszuwerten. Um die Differenzierung im Verhalten gegenüber dem Halogen in möglichst zahlreichen Fällen herbeizuführen, ist es wünschenswert, dieses unter gemäßigten Versuchsbedingungen zur Anwendung zu bringen. Für die Reaktivität ist neben anderen Faktoren vor allem das Lösungsmittel von Bedeutung. Brom, gelöst in Chloroform, ist aktiver als die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff. Bei Ausschluß des Lichtes wirkt Brom in letztgenanntem Lösungsmittel äußerst milde; bei Belichtung ist das Gegenteil der Fall. Als besonders geeignet für die Bromometrie organischer Stoffe empfahl ich⁵⁾ eine Lösung des Broms in Methylalkohol, der mit Natriumbromid gesättigt ist. In dieser ist das Brom als Polybromid locker gebunden; darauf deutet die Farbe der Lösung, die geringe Brom-Tension und die außerordentliche Titer-Beständigkeit hin. Die Anwendung dieser Lösung bei dem praktisch wichtigsten Fall der Analyse eines Gemisches ungesättigter Stoffe, der Fett-Analyse, führte zu Werten, die den Jodzahlen entsprechen. Nur bei tiefer Temperatur (-15^0) haben wir eine Differenzierung in der Brom-Aufnahme feststellen können, doch

⁷⁾ Es ist zu erwarten, daß die von G. A. Barbieri beschriebenen, den Bordisalicylaten analogen Palladiumdisalicylate (R. A. L. **23**, I 880 [1914]) in optische Isomere spaltbar sind. Dies soll noch untersucht werden. Versuche, entsprechende Platin(II)-salicylate darzustellen, scheiterten an der Reduzierbarkeit des Platins(II) zu metallischem Platin.

¹⁾ H. Biltz, A. **296**, 230 [1897].

²⁾ Claisen und Crismer, A. **218**, 240 [1883].

³⁾ K. H. Bauer, B. **37**, 3317 [1904].

⁴⁾ H. P. Kaufmann und Mitarbeiter, B. **55**, 2255 [1922]; A. **429**, 247 [1922]; B. **56**, 2521 [1923], **58**, 216 [1925].

⁵⁾ Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **35**, 32 [1925]; Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- und Genußmittel **51**, 1 [1926].