

Abbau von Trileucyl-glycin durch Hypobromit.

Titrimetrische Verfolgung: 50 ccm 0.3936-n. KOb_r-Lsg. (Überschuß an Alkali 0.1-n.); 100 mg Sbst. in 50 ccm H₂O; zur Titration entnommen je 10 ccm.

Zeit in Min.....	1	2	5	10	20	30	50	80
Je 10 ccm verbr. ccm n/10-Thio-								
sulfat	17.30	17.25	17.10	17.00	16.90	16.90	16.90	16.80
Mol. Hypobr. verbr. pro Mol. Sbst.	2.03	2.40	2.70	2.96	3.20	3.20	3.20	3.40

Präparativer Abbau: 0.5 g Tetrapeptid werden mit 200 ccm 0.4-n. KOb_r (Alkali ca. 0.1-n.) 20 Min. bei 0° abgebaut. Dann wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit absol. Alkohol extrahiert. Die alkohol. Lösung hinterläßt beim Einengen ein Öl (IX), das mit der 10-fachen Menge 5-n. HCl am Rückflußkühler so lange gekocht wird, bis es in Lösung geht (3 Stdn.). Beim Erkalten scheiden sich schöne, weiße Plättchen aus, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind und daraus umkrystallisiert werden. Sie schmelzen bei 175°.

3.914 mg Sbst.: 8.32 mg CO₂, 2.66 mg H₂O. — 4.094 mg Sbst.: 0.379 ccm N (20°, 744 mm).

C₁₃H₂₆O₄N₂. Ber. C 58.21, H 7.46, N 10.45. Gef. C 57.97, H 7.60, N 10.55.

Das Filtrat des Dehydro-hydantoin's wird auf dem Wasserbade eingedunstet, der Rückstand mit Ammoniak neutralisiert und darin das Glykokoll als Kupfersalz wie früher¹⁾ nachgewiesen.

Abbau von 5-Isobutyl-1.5-dehydro-hydantoin-3-capronsäure.

0.5 g werden mit 5 ccm n/1-KOH 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die bei der Spaltung entstehende Keto-isocapronsäure wurde wie früher als Phenyl-hydrason nachgewiesen; das im Filtrat befindliche Leucin wurde als solches durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert.

183. W. Manchot und G. Lehmann:

Über Entstehung von Phosgen bei der Einwirkung des Kohlenoxydes auf Halogenide der Platinmetalle.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 31. März 1930.)

Die Entstehung von Phosgen bei der Einwirkung von Chlor und Kohlenoxyd auf Platin wurde schon von Schützenberger¹⁾ beobachtet. Da nach meinen Versuchen die Halogenide sämtlicher Platinmetalle durch Kohlenoxyd in gemischte Carbonyle der Halogenide, meist unter Erniedrigung der Wertigkeit des Metalles, umgewandelt werden, hat die Entstehung von Phosgen auf diesem Gebiete ein besonderes Interesse. Sie zeigt nämlich eine weitgehende Analogie mit der Bildung von Nitrosylmercaptid, NO.S.C₂H₅, bei der Einwirkung des Stickoxyds auf die Mercaptide des Eisens, Kobalts und Nickels²⁾.

Wir haben deshalb die Frage geprüft, ob sich Phosgen bei der Entstehung gemischter Halogenide der Platinmetalle nachweisen läßt. Die

¹⁾ l. c., S. 13.

²⁾ Ann. Chim. Phys. [4] 21, 350 [1870].

³⁾ A. 470, 261 [1929].

Versuche von Schützenberger sind in diesem Zusammenhang nicht verwertbar, weil man aus seinen Angaben nicht erkennen kann, ob das Phosgen bei dem Übergang von PtCl_4 in die Carbonyle, z. B. $\text{PtCl}_2, 2\text{CO}$, entsteht, oder ob es nur bei der völligen Reduktion zu metallischem Platin auftritt.

Versuche mit Chloriden der Platinmetalle.

Die Versuche wurden bei solchen Temperaturen ausgeführt, bei welchen Reaktion mit Kohlenoxyd unter Bildung von Carbonyl-Chloriden deutlich erkennbar, Reduktion zu Metall aber noch nicht eingetreten ist. Das Auftreten von Phosgen wurde außer am Geruch durch die sehr empfindliche Reaktion mit Anilin-Wasser (Bildung von *symm.* Diphenyl-harnstoff) festgestellt.

Rutheniumtrichlorid, RuCl_3 , welches nach den früheren Versuchen von Manchot und König³⁾ bei der günstigsten Temperatur von 270° das Carbonyl $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2$ liefert, gab bei unseren Versuchen beim Erhitzen auf 270° im Stickstoffstrom keine Chlor-Abspaltung; im Kohlenoxydstrom entsteht Phosgen, dessen Menge gering ist, aber nur deshalb, weil auch die Bildung des Carbonyls nur sehr langsam fortschreitet.

Bei Rhodiumtrichlorid, RhCl_3 , beginnt im Stickstoffstrom die Chlor-Abspaltung bei 170° und wird stark bei 300° . Im CO-Strom ist schon bei 90° Chlor-Abspaltung zu bemerken, welche bei 140° stark wird. Auftreten von Phosgen konnte nicht beobachtet werden.

Da beim Palladiumchlorür, PdCl_2 , die Bildung des Carbonyls in einer schon bei Zimmer-Temperatur erfolgenden einfachen Addition von CO an PdCl_2 besteht, hat sein Verhalten in diesem Zusammenhang kein eigentliches Interesse. PdCl_2 gibt im Stickstoffstrom bei 160° freies Chlor, dessen Auftreten bei 270° sehr stark wird. Im CO-Strom wird die Chlor-Abspaltung bereits bei 45° deutlich. Nach 2-stdg. Versuchsdauer bei dieser Temperatur ist die Chlor-Entwicklung beträchtlich geworden. Phosgen war nicht nachweisbar.

Bei Osmiumtrichlorid, OsCl_3 , war im Kohlenoxydstrom bei Verwendung von 1 g bei 270° in 12 Stdn. kein Phosgen zu erkennen, wohl aber Chlor-Abspaltung, während im Stickstoffstrom die Chlor-Abspaltung erst bei viel höherer Temperatur, nämlich bei ca. 360° , deutlich wurde und auch dann noch nicht so stark war wie im CO-Strom bei 270° .

Mit Platinchlorid, PtCl_4 , begann im Stickstoffstrom die Chlor-Abspaltung bei ca. 360° , während im CO-Strom schon bei 140° sehr reichliche Bildung von Phosgen auftrat.

Mit Iridium wurden keine Versuche angestellt, weil das äußerst zersetzliche Carbonyl⁴⁾ hier nur sehr langsam entsteht.

Beim Gold, dessen Carbonyl von Manchot und Gall⁵⁾ beschrieben worden ist, gab das Trichlorid bereits bei 95° starke Phosgen-Bildung neben freiem Chlor, während gleichzeitig infolge der Zersetzlichkeit der CO-Verbindung viel metallisches Gold entstand. Mit Goldmonochlorid, AuCl , wurde im Stickstoffstrom erst bei 130° beginnende Chlor-Abspaltung beobachtet, die bei stärkerem Erhitzen gegen 200° sehr stark wurde. Im Kohlenoxydstrom gaben 2 g AuCl bereits bei 75° in wenigen Minuten sehr deutlich Phosgen und zugleich Chlor.

³⁾ B. 57, 2130 [1924].

⁴⁾ B. 58, 232 [1925].

⁵⁾ B. 58, 2175 [1925].

Es wurde also bei Ruthenium, Platin und Gold die Entstehung von Phosgen unter Einwirkung des Kohlenoxydes sehr deutlich festgestellt, während sie bei den Chloriden von Rhodium, Palladium und Osmium nicht nachgewiesen werden konnte.

Gleichwohl verhält sich das Kohlenoxyd bei den drei letztgenannten Metallen Rhodium, Palladium und Osmium keineswegs wie ein indifferentes Gas; denn in allen drei Fällen konnte eine sehr beträchtliche Herabsetzung der Temperaturen, bei welchen die Chlor-Abspaltung beginnt und stark wird, beobachtet werden. Die Vermutung liegt deshalb nahe, daß Phosgen sich auch in diesen Fällen bildet, aber durch katalytische Einflüsse, gegen die es sehr empfindlich ist, sehr rasch zerstört wird.

Der Versuch hat diese Vermutung vollkommen bestätigt. Diese katalytische Zersetzung kann durch entstehendes Metall bewirkt werden. Dieser Fall liegt z. B. vor bei der Reduktion von PdCl_2 durch Kohlenoxyd, welche, wie oben bemerkt, im CO-Strom bei niedrigerer Temperatur einsetzt als in Abwesenheit von CO. Wichtiger und beweisender ist jedoch unsere Beobachtung, daß schon die Chloride selbst eine sehr starke katalytische Zersetzung des Phosgens bewirken. Als Phosgen, welches in jedem Fall auf Chlor-Freiheit im Parallelversuch geprüft war, über wasser-freies OsCl_3 geleitet wurde, war schon bei 190° die Zersetzung durch Auftreten von Chlor deutlich und wurde sehr stark bei 270° , während das nach der früheren Beschreibung dargestellte Carbonyl bei 270° eine Zersetzung des Phosgens nicht herbeiführte. Als ferner über Rhodiumchlorid, $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Phosgen geleitet wurde, begann bei 90° bereits deutliche Zersetzung, welche bei 140° ziemlich stark wurde. Das Carbonyl des Rhodiums, $\text{RhO} \cdot \text{RhCl}_2 \cdot 3\text{CO}$, gab mit Phosgen zunächst kein Chlor. Bei 128° bildete sich ein Metallspiegel, mit dessen Auftreten die Zersetzung des Phosgens sogleich sehr stark wurde.

Versuche mit Bromiden und Jodiden.

Nach den Versuchen von Schumacher⁶⁾ ist Bromphosgen gegen katalytische Einflüsse sehr empfindlich. Jodphosgen ist überhaupt noch nicht dargestellt worden. Es muß jedenfalls noch leichter zerfallen⁷⁾ als Bromphosgen. Dementsprechend konnte in keinem Falle die Entstehung von Brom- oder Jodphosgen nachgewiesen werden. Dagegen wurde wiederum beobachtet, daß freies Halogen im CO-Strom bei niedrigerer Temperatur auftritt als im indifferenten Gas.

Bei Rutheniumjodid, RuJ_3 , begann im Stickstoffstrom die Jod-Abspaltung erst bei ca. 135° , während sie im CO-Strom bei 70° auftrat.

Beim Rhodium, von welchem bisher aus Bromid und Jodid im Gegensatz zum Chlorid kein Carbonyl zu gewinnen war, wurden keine Versuche angestellt, auch nicht mit Palladium (vergl. oben).

Sehr deutlich war wieder der Unterschied von CO-Atmosphäre und indifferentem Gas bei Platin und Gold. PtBr_4 zeigte im CO-Strom bereits bei 90° beginnende Brom-Abspaltung, die bei 110° sehr stark wurde, während zugleich deutlicher Phosgen-Geruch auftrat. Im Stickstoffstrom dagegen wurde die Brom-Abspaltung erst bei 180° deutlich und erst weit über 200° sehr stark. Ähnliches Verhalten zeigte PtBr_2 , welches im Stickstoffstrom bei 250° Brom abzuspalten begann, was aber erst weit über 300° stark wurde,

⁶⁾ B. 61, 1671 [1928].

⁷⁾ vergl. Staudinger, B. 46, 1430 [1913].

während im CO-Strom schon bei 90° beginnende Brom-Abspaltung zu erkennen war und bereits bei 120° stark wurde. Platinjodür, PtJ₄, zeigte im Stickstoffstrom bei 200° beginnende Jodabspaltung, die beim Überschreiten dieser Temperatur bald beträchtlich wurde, während im CO-Strom bei 135° die Jod-Abspaltung deutlich und bei 150° schon beträchtlich war.

Goldtribromid zeigt in Stickstoff erst bei 90° beginnende Brom-Abspaltung, die bei 140° sehr stark geworden ist, während im CO-Strom schon bei 40° die Brom-Abspaltung beginnt und bei 90° sehr stark wird.

Die Versuche über das Verhalten von Bromiden und Jodiden im CO-Strom zeigen also ebenfalls deutlich, daß in der CO-Atmosphäre das Freiwerden von Halogen bei erheblich niedrigerer Temperatur erfolgt als im indifferenten Gas. Sie lassen somit wie bei den Chloriden den Schluß zu, daß die Einwirkung des Kohlenoxydes unter Zwischen-Entstehung der betreffenden Phosgene erfolgt.

Ich komme schließlich auf den Zweck dieser Versuche zu sprechen, nämlich auf die Analogie der Einwirkung von Kohlenoxyd auf die Halogenide der Platinmetalle mit der Einwirkung von Stickoxyd auf die Mercaptide des Eisens, Kobalts und Nickels. Im Falle des Eisens haben wir, z. B. bei dem Eisen(II)-mercaptid, Fe(S.C₂H₅)₂, die Reaktion $\text{Fe}(\text{S.C}_2\text{H}_5)_2 + \text{NO} = \text{Fe.S.C}_2\text{H}_5 + \text{NO.S.C}_2\text{H}_5$, welche durch gleichzeitige Anlagerung von NO zu der Verbindung Fe(NO)₂.S.C₂H₅ mit einwertigem Eisen führt. Analog haben wir hier die Reaktion $2\text{RuCl}_3 + \text{CO} = 2\text{RuCl}_2 + \text{COCl}_2$, wobei wiederum die entstehende niedere Wertigkeitsstufe des Metalls durch Aufnahme von CO und Überführung in RuCl₂(CO)₂ stabilisiert wird.

Gerade so wie sich nun bei den Platinmetallen das entstehende Phosgen durch Temperatur-Wirkungen und katalytische Einflüsse sehr leicht spaltet im Sinne der Reaktion $\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$ und man je nach den Umständen nur kleine Mengen oder gar kein Phosgen findet, geradeso kann im Falle der Mercaptide des Eisens, Kobalts und Nickels das als primäres Zwischenprodukt entstehende Nitrosylmercaptid, NO.S.C₂H₅, unter dem Einfluß der Versuchs-Bedingungen, insbesondere katalytischer Wirkungen, zerfallen in NO und Disulfid $2\text{NO.S.R} \rightarrow 2\text{NO} + \text{R.S.S.R}$, und dieser Zerfall kann sich so rasch und vollständig an die primären Vorgänge anschließen, daß das Nitrosylmercaptan gelegentlich nur in kleiner Menge auftritt oder gar ganz verschwindet, während es bei Vermeidung zerstörender Einflüsse reichlich zu fassen ist. Offenbar kann man aus seinem Zurücktreten unter ungünstigen Bedingungen somit nicht den Schluß ziehen, daß es überhaupt nicht als Zwischenprodukt auftrate.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche Mittel zur Beschaffung von Material zu diesen Versuchen bewilligt hat, möchte ich hiermit meinen besonderen Dank zum Ausdruck bringen.