

reaktionen der Produkte aus Reaktion (7) und (8) scheinen keinen weiteren Einfluss auf die beobachteten Nitropropan- und NO_2 -Profile gehabt zu haben.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* sehr herzlich für die grosszügige Unterstützung unserer Arbeiten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Glänzer & J. Troe, *Helv.* **55**, 2884 (1972).
- [2] K. Glänzer & J. Troe, *Helv.* **56**, 577 (1973).
- [3] C. Fréjaques, *C.r. hebd. séances Acad. Sci.* **231**, 1061 (1950).
- [4] K. A. Wilde, a) *Ind. Eng. Chem.* **43**, 769 (1956); b) *J. Chem. Physics*, **61**, 385 (1957).
- [5] T. C. Cottrell, T. E. Graham & T. J. Reid, *Trans. Farad. Soc.* **47**, 1089 (1951).
- [6] P. Gray, A. D. Yoffee & L. Roselaac, *Trans. Farad. Soc.* **51**, 1489 (1955).
- [7] G. N. Spokes & S. W. Benson, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 6030 (1967).
- [8] T. E. Smith & J. G. Calvert, *J. phys. Chemistry* **63**, 1305 (1959).
- [9] D. J. Waddington & M. Ann Warris, *J. phys. Chemistry* **75**, 2427 (1971).
- [10] S. W. Benson & H. E. O'Neal, *Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions*, NSRDS-NBS 21, Washington 1970.
- [11] JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed., NSRDS-NBS 37, Washington 1971.
- [12] D. R. Stull, E. F. Westrum Jr. & G. C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York 1969.
- [13] B. S. Rabinovitch & D. W. Setser, *Adv. Photoch.* **3**, 1 (1964).
- [14] G. Geiseler & H. Kessler, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **68**, 571 (1964).
- [15] S. Pinchas & I. Laulicht, *Infrared Spectra of Labelled Compounds*, Academic Press, New York 1971.
- [16] J. Troe, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **73**, 144 (1969).
- [17] *Chemical Kinetics Data Survey*, NBS Report 10692, Washington 1972 und NBS Report 10867, Washington 1972.

167. Komplexe XLVI. EDTA-Komplexe des Pt(II)-Ions mit und ohne einzähnige Fremdliganden

von Hans Stünzi und Giorgio Anderegg

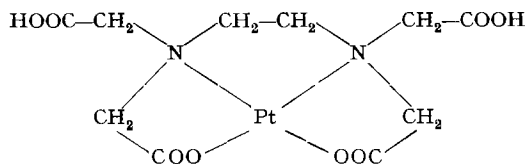
Laboratorium für Anorganische Chemie,
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

(10. IV. 73)

Summary. The formation of complexes between Pt(II)EDTA^{2-} and H^+ , OH^- , Cl^- , Br^- , SCN^- , CN^- and NH_3 was investigated using pH and UV.-spectrophotometric measurements at ionic strength 1.0 and 25°. The existence of the following species could be proved (charges are omitted): $\text{H}_p\text{Pt(EDTA)}$ ($0 \leq p \leq 3$), Pt(EDTA)X ($\text{X} = \text{OH}, \text{NH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$), $\text{H}_p\text{Pt(EDTA)X}$ ($1 \leq p \leq 3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) and $\text{H}_4\text{Pt(EDTA)Cl}_2$. They have been characterised by spectral data as well as with equilibrium constants. The different modes of attachment of EDTA are discussed.

1. Einleitung. – Busch & Bailar [1] haben erstmals eine Pt(II)-EDTA-Verbindung rein isoliert: Die gelbe, kristalline Substanz $\text{H}_4\text{PtYCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, wobei Y (EDTA) das 4fach negativ geladene Anion der Äthylendiamintetraessigsäure bedeutet. Die beiden am Platin gebundenen Chloridionen liessen sich in rascher Reaktion mit Silberionen

fällen, worauf aus der Lösung eine farblose Verbindung $H_2PtEDTA$ isoliert wurde, in welcher der Ligand quadridentat wirkt:



Wässrige Lösungen dieser Verbindungen wurden von russischen Autoren [2] spektrophotometrisch und potentiometrisch untersucht. Es wurde gefunden, dass in Lösungen beider Komplexe in 1M $NaClO_4$ bei pH-Werten von 2 bis 8 chloridfreie Komplexe H_pPtY mit quadridentat gebundener EDTA vorliegen. Bei pH-Werten unter 2 wurde der 4fach protonierte Diaquokomplex und in 1M $NaCl$ bei allen pH-Werten der Dichlorokomplex, beide mit bidentat gebundener EDTA postuliert.

Eigene Untersuchungen (UV.-Spektren und alkalimetrische Titrationsen) unter Verwendung verschiedener Chloridkonzentrationen liessen aber die rasche Bildung von fast nur Monochlorokomplexen erkennen. Diese Messungen wurden auch auf andere Halogenide sowie Pseudohalogenide ausgedehnt und werden hier mitgeteilt und diskutiert.

2. Definitionen [3] und allgemeine Bemerkungen

- H = Proton bzw. Wasserstoffion, $pH = -\log[H]$
 L, X = Ligand, H_pL = p-fach protonierter Ligand
 Y = 4fach negativ geladenes Anion von Äthylendiamintetraessigsäure
 H_pPtYX = p-fach protonierter Mischkomplex von Pt(II) mit EDTA (Y) und dem Ligand X: Cl, Br, I, SCN, NH_3 , OH
 $[], []_t$ = Konzentration bzw. Gesamtkonzentration (Molarität) des in Klammern angegebenen Teilchens
 \bar{p} = Protonierungsgrad
 K_p = Protonierungskonstante = $[H_pL]/([H_{p-1}L] \cdot [H])$ mit $K_0 = [PtY]/([PtYOH] \cdot [H])$
 $K_{p,x}$ = $[H_pPtYX]/([H_pPtY] \cdot [X])$ = Stabilitätskonstante des p-fach protonierten Pt(II)-EDTA-Komplexes mit X
 λ_{max} = Wellenlänge des Absorptionsmaximums in nm

Die Ladungen der Teilchen werden wenn unnötig weggelassen. Die angegebenen Fehlergrenzen der Konstanten entsprechen dem Dreifachen der erhaltenen Standardabweichung (= mittlerer Fehler der Einzelbeobachtung) ermittelt aus mehreren Titrationskurven.

3. Die einzelnen Gleichgewichtssysteme. – a) Protonierung von PtY^{2-} . Aus alkalimetrischen Titrationsen von Lösungen des chloridfreien Komplexes wurden die

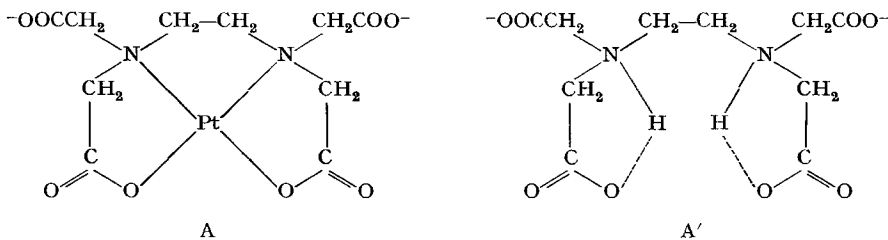
Tabelle 1. Protonierungskonstanten von PtY^{2-} , H_2Y^{2-} , $PtYCl^{3-}$ und $PtYBr^{3-}$ gemessen bei 25° und Ionenstärke 1,0 (KNO_3)

| Base L | $\log K_1$ | $\log K_2$ | $\log K_3$ | $\log K_4$ |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------|
| PtY | $2,88 \pm 0,05$ | $2,18 \pm 0,05$ | $0,5 \pm 0,5$ | < 0 |
| H_2Y^a) | 2,7 | 2,2 | 1,4 | -0,1 |
| PtYCl | $3,43 \pm 0,05$ | $2,73 \pm 0,05$ | $2,25 \pm 0,05$ | |
| PtYBr | $3,46 \pm 0,05$ | $2,76 \pm 0,05$ | $2,26 \pm 0,05$ | |

a) gültig bei 20° [4].

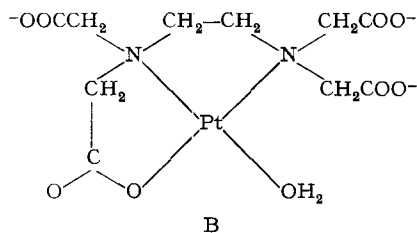
Protonierungskonstanten von PtY^{2-} erhalten (Tab. 1), entsprechend der Bildung von Mono-, Di- und Trihydrogenkomplexen H_pPtY .

Wie man aus den zwei ersten Zeilen der Tab. 1 erkennt, sind die K_p -Werte von PtY^{2-} mit denen des gleichgeladenen H_2Y^{2-} vergleichbar. Die Übereinstimmung dieser Werte zeigt, dass sich in $\text{H}_p\text{PtY}^{p-2}$ und $\text{H}_{p+2}\text{Y}^{p-2}$ mit $p = 0, 1$ und 2 die beteiligten freien Carboxylatgruppen ähnlich verhalten, was erwartet wird, wenn EDTA in H_pPtY quadridentat gebunden ist (siehe A und A').



In stark saurer Lösung kann H_2PtY unter Öffnung eines der gespannten Chelatringe noch ein Proton aufnehmen.

Man erhält den Aquokomplex der Struktur B mit tridentat gebundener EDTA.



Im Gegensatz zu den Angaben von [2] wurden keine 4fach protonierten Teilchen ($\text{H}_4\text{PtY}(\text{H}_2\text{O})_2$) gefunden. Eine zweite Ringöffnung durch Protonierung tritt also nicht ein. Auf das Auftreten von ähnlichen Ringspannungen in EDTA-Komplexen, wo der Chelatbildner hexadentat wirkt, deuten sowohl die Resultate potentiometrischer [5] wie auch röntgenographischer Untersuchungen [6]. Auch in diesen Fällen lässt sich nur eine der Carboxylatgruppen der Gürtelenebene leicht vom Zentralion ablösen.

Das UV.-Spektrum von PtY (Fig. 1) zeigt neben einer Charge-transfer-Bande bei 220 nm eine d-d-Bande bei 256 nm mit $\epsilon = 930$. Je saurer die Lösung, desto kleiner wird der Extinktionskoeffizient ϵ . Bei pH unter 2 verschiebt sich das Maximum nach grösserem λ und liegt in 6M HClO_4 entsprechend der Existenz von $\text{H}_3\text{PtY}(\text{H}_2\text{O})$, bei 264 nm mit $\epsilon = 540$. Das für d-d-Elektronenübergänge ungewöhnlich grosse ϵ von A lässt sich verstehen, wenn der Chromophor von A wegen Ringspannungen von der Planarität abweicht.

b) Bildung von PtYOH^{3-} . Wie in Fig. 2 ersichtlich ist, tritt bei den alkalimetrischen Titrationen von $\text{H}_4\text{PtY}^{2+}$ im basischen Medium ein weiteres Puffergebiet auf, entsprechend der Reaktion: $\text{PtY}^{2-} \rightarrow \text{PtYOH}^{3-} + \text{H}^+$, mit $\log K_o = \log([\text{PtY}]/([\text{PtYOH}] \cdot [\text{H}])) = 9.08 \pm 0.03$.

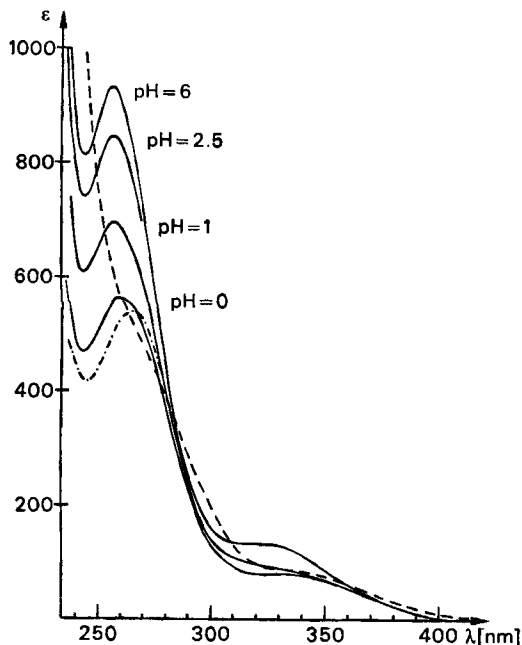


Fig. 1. UV.-Spektrum einer 10^{-3} M Lösung von PtY^{2-} bei variablem pH

----- pH = 12 - - - - - in 6 M $HClO_4$
 PtY^{2-} : $\lambda_{max} = 256$ nm, $\epsilon = 930$
 $H_3PtY(OH_2)^+$: $\lambda_{max} = 264$ nm, $\epsilon = 540$
 $PtYOH^{3-}$: $\lambda_{max} \approx 270$ nm, $\epsilon \approx 480$

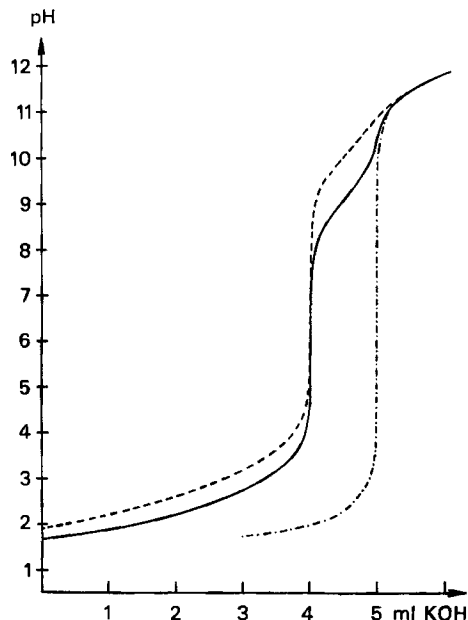


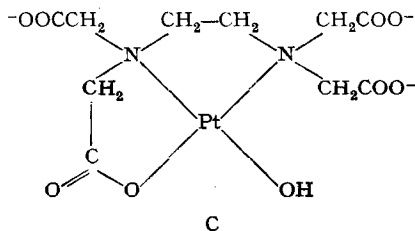
Fig. 2. Titrations mit 1,00 M KOH

— 10^{-2} M H_4PtY^{2+} in 1 M KNO_3
 - - - - - 10^{-2} M H_4PtY^{2+} in 1 M KCl
 - · - · - · 2.10^{-2} M HNO_3 in 1 M KNO_3

Aus K_o und K_w erhält man die Bildungskonstante des Hydroxokomplexes $PtYOH$ aus PtY und OH^- .

$$K_{o, OH} = \frac{[PtYOH]}{[PtY] \cdot [OH]} = 1/(K_o \cdot K_w) = 1/(10^{9,08} \cdot 10^{-13,74}) = 10^{4,66}$$

Auch durch den Einfluss von OH^- kann ein Chelatring der gespannten Verbindung A geöffnet werden, wobei ein Komplexion der Struktur C entsteht.



Dihydroxo-Komplexe wurden keine gefunden.

Im UV.-Spektrum von $PtYOH$ zeigt sich der d-d-Übergang als eine kaum noch erkennbare Schulter der Charge-transfer-Bande. Auch hier zeigt die Abnahme

von ϵ , dass der Chromophor von C ähnlich wie bei B dank kleineren Spannungen weniger von der Planarität abweicht als jener von A.

c) Die Bildung der Chlorokomplexe. Auskunft über die Zusammensetzung und Stabilität der Chlorokomplexe erhielt man aus den alkalimetrischen Titrations (Fig. 2) in Gegenwart variabler Chloridkonzentrationen. Tab. 2 enthält die erhaltenen «scheinbaren» Protonierungskonstanten K_p^* , [7] berechnet unter der Annahme, dass aus einer hypothetischen Säure H_4L folgende Deprotonierungsprodukte entstehen: H_3L , H_2L , HL , L , LOH .

Wie es die spektrophotometrischen Untersuchungen ergaben (s. unten), existieren in Anwesenheit von Chlorid oberhalb pH 2,5 für $p = 0, 1, 2$ und 3 neben H_pPtY noch Monochlorokomplexe H_pPtYCl , womit die Konzentration $[H_pL]$ die Summe der Konzentrationen aller p -fach protonierter Komplexe bedeutet:

$$[H_pL] = [H_pPtY] + [H_pPtYCl] \quad (1)$$

Tabelle 2. $\log K_p^*$ -Werte aus Messungen von Lösungen mit 10^{-2} M H_4PtY^{2+} in Gegenwart variabler Chloridkonzentration; $T = 25^\circ$, $I = 1,0$ (KNO_3)

| $[Cl]_t$ | $\log K_0^*$ | $\log K_1^*$ | $\log K_2^*$ | $\log K_3^*$ | $\log K_4^*$ |
|----------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| 0,000 | 9,08 | 2,88 | 2,18 | $0,5 \pm 0,5$ | < 0 |
| 0,01 | 9,12 | 2,94 | 2,45 | $1,6 \pm 0,1$ | < 0 |
| 0,02 | 9,15 | 3,02 | 2,51 | 1,95 | < 0 |
| 0,1 | 9,38 | 3,24 | 2,69 | 2,14 | ≈ 0 |
| 0,25 | 9,62 | 3,31 | 2,73 | 2,18 | ca. 0,2 |
| 0,50 | 9,87 | | | | |
| 0,77 | 10,03 | | | | |
| 1,00 | 10,13 | 3,40 | 2,73 | 2,24 | $1,2 \pm 0,2$ |

Wo nicht anders angegeben, beträgt die Fehlergrenze für $\log K_1^*$ 0,05.

Die Konstante $K_{0,Cl} = [PtYCl]/([PtY] \cdot [Cl])$ wurde mit folgenden Beziehungen¹⁾ berechnet:

$$[OH]_t = [OH] - [H] + [PtYOH] \rightarrow [PtYOH] \quad (2)$$

$$K_0 = [PtY]/([PtYOH] \cdot [H]) \rightarrow [PtY] \quad (3)$$

$$[PtY]_t = [PtY] + [PtYOH] + [PtYCl] \rightarrow [PtYCl] \quad (4)$$

$$[Cl]_t = [PtYCl] + [Cl] \rightarrow [Cl] \quad (5)$$

wobei für jeden Messpunkt $[OH]_t$, $[H]$, $[Cl]_t$ bekannt waren.

Die weiteren Konstanten $K_{p,Cl} = [H_pPtYCl]/([H_pPtY] \cdot [Cl])$ konnten mit Hilfe von K_p^* , K_p und $K_{p-1,Cl}$ bestimmt werden:

$$K_p^* = \frac{[H_pL]}{[H] \cdot [H_{p-1}L]} = \frac{[H_pPtY] + [H_pPtYCl]}{[H]\{[H_{p-1}PtY] + [H_{p-1}PtYCl]\}} = \frac{[H_pPtY]}{[H] \cdot [H_{p-1}PtY]} \cdot \frac{1 + \{[H_pPtYCl]/[H_pPtY]\}}{1 + \{[H_{p-1}PtYCl]/[H_{p-1}PtY]\}} = K_p \cdot \frac{1 + K_{p,Cl} \cdot [Cl]}{1 + K_{p-1,Cl} \cdot [Cl]} \quad (6)$$

$$K_{p,Cl} = \left(\frac{K_p^*}{K_p} \cdot (1 + K_{p-1,Cl} \cdot [Cl]) - 1 \right) \cdot \frac{1}{[Cl]} \quad (7)$$

¹⁾ Der Pfeil bezeichnet jeweils die Konzentration, die man mit der angegebenen Beziehung erhält.

Bei den Titrationen mit $[Cl]_t = 0,1, 0,25$ und $1,0M$ gilt mit genügender Genauigkeit: $[Cl] = [Cl]_t - [PtY]_t$, womit man z. B. für $\log K_{1,Cl}$ die Werte 1,58, 1,55, 1,57 erhält.

Durch Kombination der Konstanten K_p^* und $K_{p,Cl}$ wurden die Protonierungskonstanten von $PtYCl_3^-$ bestimmt. Die ermittelten Konstanten sind in Tab. 1 aufgeführt und werden zusammen mit denjenigen der anderen Komplexe diskutiert.

In äquilibrierten Lösungen mit $1M$ KCl ist auch $\log K_4^* > 0$, was auf die Bildung kleiner Mengen eines 4fach protonierten Teilchens H_4PtYCl_2 deutet.

Alle UV.-Spektren von Lösungen von H_pPtY bei konstantem pH zwischen 2,5 und 10 mit variabler Chloridkonzentration weisen isosbestische Punkte auf, was nur der Bildung von Monochlorokomplexen H_pPtYCl (mit $p = 0, 1, 2, 3$) entsprechen kann (siehe Fig. 3). Das Chloridion kann also leicht eine koordinierte Carboxylatgruppe in H_pPtY ersetzen. Einzig $PtYOH^{3-}$, wo ein Chelatring schon geöffnet ist, zeigt keine Tendenz für eine solche Substitution. Bei pH-Werten unter 2 verschiebt sich die untersuchte Bande nochmals nach grösserem λ und wird in $1M$ HCl zu einer breiten Bande bei 306 nm mit $\epsilon = 160$. Die grossen Wasserstoffionen- und Chloridionen-Konzentrationen begünstigen also die Öffnung eines weiteren Chelatringes zu H_4PtYCl_2 mit bidentat gebundener EDTA (Fig. 4). Diese zweite Ringöffnung geht bedeutend langsamer vor sich als die erste, was anhand von UV.-Spektren in Abhängigkeit der Zeit gefunden wurde. Die Halbwertszeit für die Bildung von H_4PtYCl_2 beträgt 17 Min. bei $[H]_t = 1M$ und $[Cl]_t = 1M$ und 6 Min., wenn $[H]_t$ oder $[Cl]_t$ verdoppelt wird. Folgender Vergleich der Spektren bestätigt die vorgeschlagene bidentate Struktur von H_4PtYCl_2 :

| | | |
|-----------------------|--|--|
| H_4PtYCl_2 : | λ_{max} : 400 nm ($\epsilon = 50$) | λ_{max} : 306 nm ($\epsilon = 160$) |
| | λ_{max} : 210 nm ($\epsilon = 8000$) | |
| $Pt(NH_3)_2Cl_2$ [8]: | λ_{max} : 365 nm ($\epsilon = 23$) | λ_{max} : 302 nm ($\epsilon = 128$) |
| | λ_{max} : 269 nm ($\epsilon = 69$) | λ_{max} : 211 nm ($\epsilon = 6000$) |

Auch NMR.-Untersuchungen [9] haben gezeigt, dass im $Pt(II)$ -EDTA-Komplex der Ligand in $6M$ DCl bidentat, in verdünnten DCl-Lösungen tridentat und in D_2O quadridentat wirkt.

d) *Die Reaktion von PtY^{2-} mit Br^- , I^- , SCN^- , CN^- und NH_3 .* Einzig mit Bromid konnten alkalimetrische Titrationen wie mit Chlorid durchgeführt werden, jedoch nur in $0,001M$ Lösungen von H_4PtY^{2+} wegen des Zerfalls zu $PtBr_4^{2-}$ unterhalb pH 2,5.

Tabelle 3. $\log K_p^*$ -Werte aus Messungen von Lösungen mit $1,5 \cdot 10^{-3}M$ H_4PtY^{2+} in Gegenwart variabler Bromidkonzentration; $T = 25^\circ$, $I = 1,0$ (KNO_3)

| [Br] _t | $\log K_0^*$ | $\log K_1^*$ | $\log K_2^*$ | $\log K_3^*$ |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 0,000 | 9,08 | 2,88 | 2,18 | 0,5 ± 0,5 |
| 0,01 | 9,17 | 3,09 | 2,55 | 2,1 ± 0,1 |
| 0,03 | 9,33 | 3,23 | 2,66 | 2,1 ± 0,1 |
| 0,10 | 9,67 | 3,35 | 2,73 | 2,1 ± 0,1 |
| 0,30 | 10,07 | 3,40 | 2,75 | 2,2 ± 0,1 |
| 1,00 | 10,56 | 3,46 | 2,76 | 2,26 ± 0,06 |

Wo nicht anders angegeben, beträgt die Fehlergrenze für K_1^* 0,05.

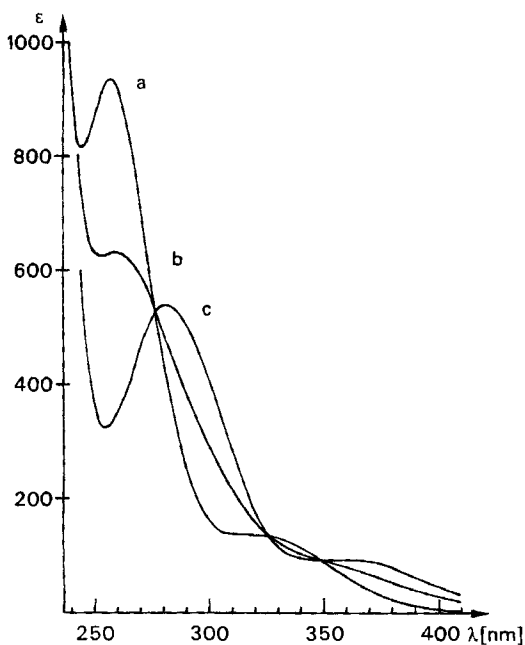


Fig. 3. UV.-Spektren einer 10^{-3} M Lösung von PtY^{2-} bei $pH = 6$ bei verschiedenen Chloridkonzentrationen
 $PtYCl^{3-}$: $\lambda_{max} = 280$ nm, $\epsilon = 540$

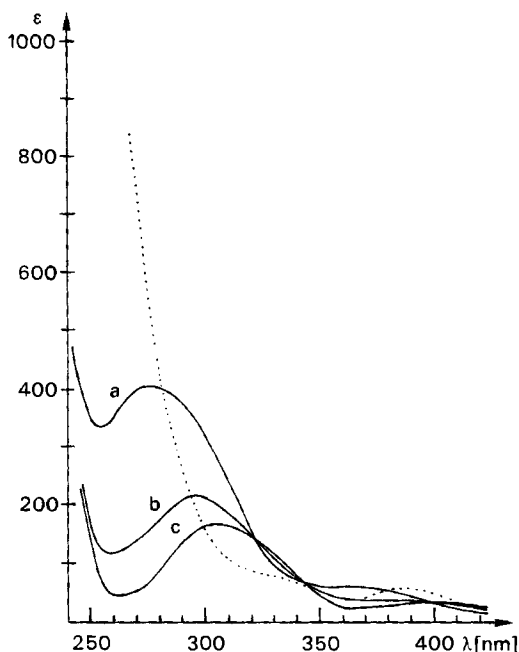


Fig. 4. UV.-Spektren einer 10^{-3} M Lösung von H_4PtYCl_2 bei $pH = 0$. a) ohne zusätzliches Chlorid; b) $0,11$ M Cl^- ; c) 1 M Cl^- ;
 ... 10^{-3} M K_2PtCl_4 in 1 M HCl

Die «scheinbaren» Protonierungskonstanten K_p^* für das System PtY^{2-} und Br^- sind in Tab. 3 aufgeführt, wobei infolge der verdünnten Lösungen nur Protonierungsgrade bis höchstens 1,9 erhalten wurden, was die Bestimmung von K_4^* verunmöglichte.

Die Konstante $K_{0, Br}$ wurde neben der früher beschriebenen Methode auch folgendermassen erhalten: Ein Gemisch von PtY^{2-} und $PtYOH^{3-}$ wurde mit KBr titriert, wobei sich das pH änderte. Diese pH -Änderung erlaubte mit Hilfe der stöchiometrischen Beziehungen (2) bis (5) die Berechnung von $K_{0, Br}$, wobei hier nun $[Br]_t$ variierte und $[OH]_t$ konstant gehalten wurde.

Folgende Mittelwerte einzelner Titrations zeigen die gute Übereinstimmung der Resultate:

| | | |
|-----------------------|-----------------|-------------------------------|
| Titration mit KOH : | $[Br]_t = 0,03$ | $\log K_{0, Br} = 1,45$ |
| | $[Br]_t = 0,1$ | $\log K_{0, Br} = 1,46, 1,46$ |
| | $[Br]_t = 0,3$ | $\log K_{0, Br} = 1,46$ |

Titrationen mit KBr : $\log K_{0, Br} = 1,47, 1,52, 1,44$

$K_{0, I}$ und $K_{0, SCN}$ wurden durch Titration mit Jodid- resp. Rhodanidlösungen bestimmt (siehe Tab. 4).

UV.-Spektren von PtY^{2-} in neutralen Lösungen, in Gegenwart verschiedener Bromid- und Jodid-Konzentrationen, zeigen bei konstantem pH die Bildung von nur je einem Mischkomplex (siehe Fig. 5 und 6). Im Falle von SCN^- unterscheidet sich das Spektrum von $Pt(SCN)_4^{2-}$, hat aber im untersuchten Bereich keine charakteristische

Banden. Der Mischkomplex mit NH_3 zeigt ein ähnliches Spektrum wie $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{-(H}_2\text{O)}^{2+}$ [10]²⁾. Beide enthalten den Chromophor PtN_3O , wobei der grössere Extinktionskoeffizient von $\text{PtY}(\text{NH}_3)^{2-}$ aus seiner offenbar gespannteren Struktur folgt. Die optische Dichte einer 10^{-3}M PtY -Lösung mit $0,01\text{M}$ KOH und $0,01\text{M}$

Tabelle 4. Logarithmen der Stabilitätskonstanten der Komplexe $\text{H}_p\text{PtY}^{p-2}$ und PtX_{n-1} mit den einzähligen Liganden X

a) mit $\text{H}_p\text{PtY}^{p-2}$ p = 0, 1, 2, 3 25°, I = 1,0 (KNO_3)
 b) mit PtX_{n-1} n = 2, 3, 4, 25°, I = 0,5 (HClO_4)

| X | a | | | | b [14] | | |
|---------------|---------|------|------|---------|--------|------|------|
| | p = 0 | 1 | 2 | 3 | n = 2 | 3 | 4 |
| Cl | 1,02 | 1,57 | 2,14 | ca. 4 | 4 | 2,96 | 1,87 |
| Br | 1,47 | 2,02 | 2,62 | ca. 4,5 | 4,1 | 3,6 | 2,7 |
| I | 2,90 | | | | | | |
| SCN | 4,64 | | | | | | |
| OH | 4,66 | | | | | | |
| NH_3 | ca. 4,7 | | | | | | |

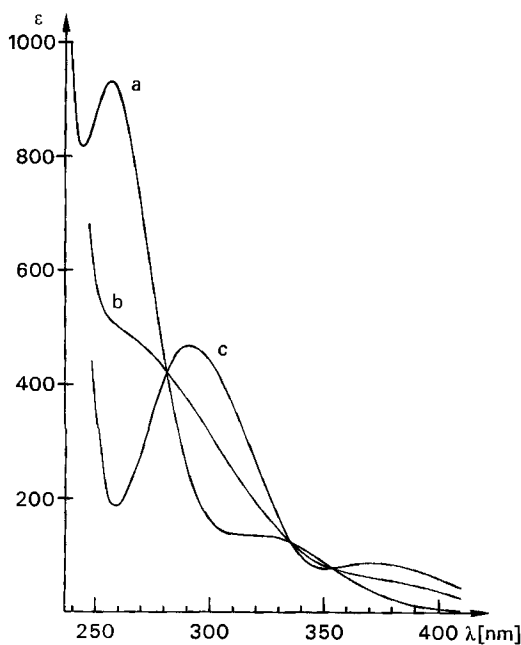


Fig. 5. UV.-Spektren einer 10^{-3}M Lösung von PtY^{2-} bei $\text{pH} = 6$ bei verschiedenen Bromidkonzentrationen.

a) ohne Bromid; b) $0,1\text{M}$ NaBr ; c) $2,0\text{M}$ NaBr .
 PtYBr^{3-} : $\lambda_{\text{max}} = 290\text{ nm}$, $\epsilon = 460$.

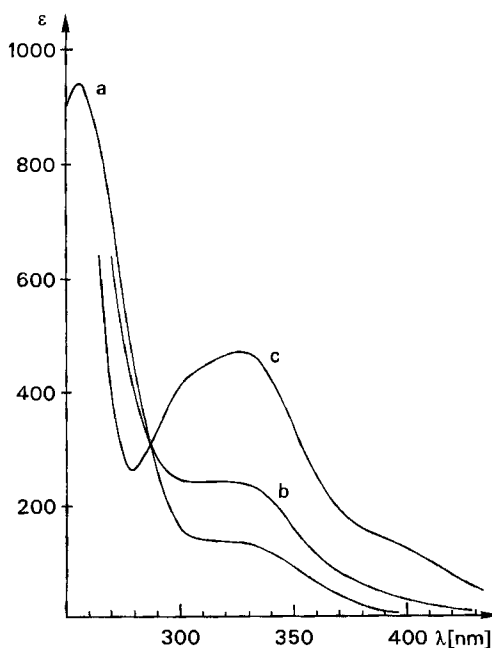


Fig. 6. UV.-Spektren einer 10^{-3}M Lösung von PtY^{2-} bei $\text{pH} = 7$ bei verschiedenen Iodidkonzentrationen.

a) ohne Iodid;
 b) $0,001\text{M}$ NaI ; c) $0,1\text{M}$ NaI .
 PtYI^{3-} : $\lambda_{\text{max}} = 333\text{ nm}$, $\epsilon = 430$;
 $\lambda_{\text{max}} = 305\text{ nm}$, $\epsilon = 400$

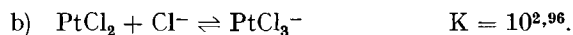
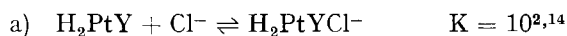
2) $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)$: $\lambda_{\text{max}} = 320\text{ nm}$, $\epsilon = 30$; $\lambda_{\text{max}} = 250\text{ nm}$, $\epsilon = 110$.
 $\text{PtY}(\text{NH}_3)$: $\lambda_{\text{max}} = 315\text{ nm}$, $\epsilon = 60$; $\lambda_{\text{max}} = 245\text{ nm}$, $\epsilon = 350$.

NH_3 liegt ziemlich genau zwischen denjenigen von $\text{PtY}(\text{OH})^{3-}$ und $\text{PtY}(\text{NH}_3)^{2-}$, was eine Schätzung der Konstanten K_{0, NH_3} ermöglicht (siehe Tab. 4). Für alkalimetrische Titrationsstellungen stellte sich das Gleichgewicht nicht genügend schnell ein.

Unterhalb pH 2,5 zerfällt PtY^{2-} in Anwesenheit von Bromid sehr langsam: Nach zwei Monaten enthielt eine Lösung bei pH = 0 nur noch PtBr_4^{2-} [11] ($\lambda_{\text{max}} = 268$; $\epsilon = 8400$), während sich bei pH = 1,5 40% und bei pH = 2 25% der totalen Menge umgesetzt hatten. Der Zerfall mit I^- und SCN^- ist schon in sehr schwach sauren Lösungen bemerkbar, wobei PtI_4^{2-} resp. $\text{Pt}(\text{SCN})_4^{2-}$ und $\text{Pt}(\text{SCN})_2$ entsteht. Deshalb konnten weder $K_{p, \text{I}}$ noch $K_{p, \text{SCN}}$ mit $p \geq 1$ bestimmt werden. Mit Cyanid wird auch in alkalischer Lösung in schneller Reaktion alles PtY^{2-} zu $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ umgesetzt ($\lambda_m = 280 \text{ nm}$; $\epsilon = 1580$) [12] [13].

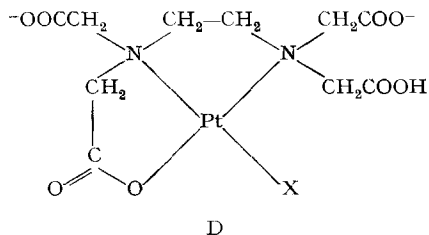
4. Diskussion der Resultate. – Die Stabilitätskonstanten der 1:1-Mischkomplexe PtYX^{3-} (Tab. 4) mit Halogenid nehmen in der für B-Metalle charakteristischen Reihenfolge zu. Wird PtY^{2-} durch $\text{H}_p\text{PtY}^{p-2}$ ($p = 1, 2, 3$) ersetzt, so entstehen 1:1-Komplexe, deren Stabilität mit p zunimmt. Die $\log K_{p, X}$ ($= \log [\text{H}_p\text{PtYX}] / ([\text{H}_p\text{PtY}] \cdot [\text{X}])$) nehmen bei Erhöhung von p zu als Folge der abnehmenden negativen Ladung von $\text{H}_p\text{PtY}^{p-2}$. Der Unterschied $\log K_{3, X} - \log K_{2, X}$ ist wesentlich grösser als $\log K_{2, X} - \log K_{1, X}$ und $\log K_{1, X} - \log K_{0, X}$, weil H_3PtY ($\text{H}_3\text{PtY}(\text{H}_2\text{O})$) die Struktur B besitzt und bei der Reaktion $\text{H}_3\text{PtY} + \text{X} \rightarrow \text{H}_3\text{PYX}$ kein Chelatring geöffnet werden muss, sondern nur komplexiertes Wasser durch X ersetzt wird.

Die angegebenen Konstanten sind mit den Stabilitätskonstanten der Pt(II)-Chloro- und Bromokomplexe [14] vergleichbar, wenn man dabei Prozesse mit Ionen gleicher Ladung betrachtet. So kann man z. B. die Gleichgewichte a) und b) vergleichen:



Die Konstante für b) sollte grösser sein als diejenige für a), weil PtCl_2 ($\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$) noch zwei leicht ersetzbare Wassermolekeln besitzt und bei der Assoziation mit H_2PtY ein Chelatring geöffnet werden muss. Dies steht mit den experimentellen Daten in guter Übereinstimmung.

Die Protonierungskonstanten von PtYX^{3-} ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) scheinen unabhängig vom Halogenid zu sein und sind somit charakteristisch für Komplexe mit tridentat gebundener EDTA. Die Protonierungskonstanten von PtY^{2-} und HPtY^- sind etwa gleich gross wie diejenigen von HPtYX^{2-} und H_2PtYX^- , was den Erwartungen entspricht, weil PtY^{2-} (Struktur A) und HPtYX^{2-} (Struktur D) mit zwei freien Carboxylgruppen elektrostatisch und strukturell ähnlich sind.



Die λ_{\max} -Werte (s. Fig. 7) entsprechen den Erwartungen der Ligandfeldtheorie. Die molaren Extinktionskoeffizienten der d-d-Übergänge zeigen eine Abhängigkeit mit der Anzahl n der durch EDTA besetzten Koordinationsstellen: für n = 2: $\epsilon = 160$; für n = 3: $\epsilon = 350$ bis 540; für n = 4: $\epsilon = 930$. Mit n nimmt also sowohl die Spannung der Chelatringe als auch die Abweichung von der Planarität des Chromophors zu, was diese Zunahme von ϵ bewirkt.

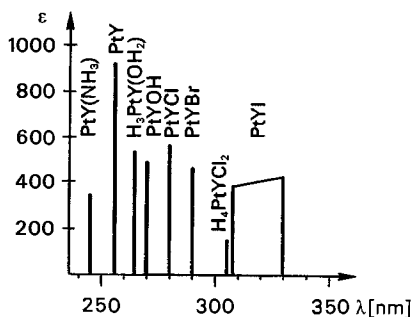


Fig. 7. Absorptionsmaxima und Intensitäten der UV.-Spektren verschiedener Komplexe

5. Experimentelles.

| | | | | | |
|-----------------------------------|--------------|--------|----------|---------|-----------------|
| H ₄ PtYCl ₂ | Ber. C 21,51 | H 2,89 | Cl 12,70 | N 5,02% | Äqu.-Gew. 139,5 |
| | Gef. „ 21,39 | „ 2,84 | „ 12,52 | „ 5,05% | „ 138,2 |

K₂[PtBr₄], Na₂[PtCl₄], K₂[Pt(CN)₄] wurden nach bekannten Methoden [15–17] [1] hergestellt.

Alle Messungen³⁾ wurden bei 25° durchgeführt. Die Ionenstärke 1M wurde bei den Lösungen für die UV.-Spektren mit NaClO₄, bei denen für alkalimetrische Titrationen mit KNO₃ eingestellt. Die UV.-Spektren wurden mit einem Beckmann Spektrophotometer Typ DBG aufgenommen, dessen Genauigkeit in der Wellenlänge ± 1 nm und in der Transmission $\pm 1\%$ beträgt.

Das Potential der pH-Messkette (Glaselektrode, Messlösung mit I = 1,0 M (KNO₃), Brücke mit Inertsalzlösung (1M KNO₃), Kalomelektrode mit 0,1M KCl und 0,9M KNO₃ als Elektrolytlösung) wurde mit einem Orion-Digitalvoltmeter Modell 801 (Genauigkeit $\pm 0,1$ mV) gemessen. Die Eichung der Messkette erfolgte durch Titration von starken Säuren mit starker Base (I = 1M). Eventuell auftretende Diffusionspotentiale an der Phasengrenze Messlösung/Brücke wurden nach Henderson [18] berechnet und berücksichtigt. Der erhaltene Wert für das Ionenprodukt des Wassers $K_w = [H] \cdot [OH]$, $pK_w = -\log K_w = 13,74 \pm 0,02$ stimmt gut mit dem Literaturwert [19] überein.

Dereine von uns (H.S.) dankt der *Stiftung Entwicklungsfonds Seltene Metalle* für ein Stipendium, das ihm die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. H. Busch & J. C. Bailar, J. Amer. chem. Soc. 78, 716 (1956).
- [2] N. A. Ezerskaya & I. N. Zhadanov, Russ. J. inorg. Chem. 15, 533 (1970).
- [3] G. Anderegg, Helv. 48, 220 (1965).
- [4] G. Anderegg, Helv. 50, 2333 (1967).
- [5] G. Schwarzenbach & J. Heller, Helv. 34, 576 (1951).
- [6] H. A. Weakliem & J. L. Hoard, J. Amer. chem. Soc. 81, 549 (1959).
- [7] G. Anderegg, Helv. 44, 1673 (1961).

³⁾ Die Lösungen von H₄PtY²⁺ wurden hergestellt, indem aus einer Lösung von H₄PtYCl₂ die Chloridionen mit Silberionen ausgefällt wurden.

- [8] J. Chatt, G. A. Gamlen & L. E. Orgel, J. chem. Soc. 1958, 486.
 [9] L. E. Ericson, J. W. McDonald, J. K. Howie & R. P. Clow, J. Amer. chem. Soc. 90, 6371 (1968).
 [10] F. Aprile & D. S. Martin, Jr., Inorg. Chem. 1, 552 (1962).
 [11] L. I. Elding, Acta chem. scand. 24, 2546 (1970).
 [12] C. K. Jørgensen, Contract Nr. Da-91-508-EUC-247, European Research Office US-Dep of Army, ASTIA document Nr. 157158 (1956).
 [13] B. Corain & A. J. Poe, J. chem. Soc. (A) 1967, 1318.
 [14] L. I. Elding, Substitution reactions and stabilities of chloro aquo and bromo aquo platinum(II) complexes, Dissertation Lund 1970; idem, Acta chem. scand. 24, 1527, 2557 (1970).
 [15] C. Jaccoud, Dissertation Nr. 4022 ETH (1967).
 [16] G. A. Shagisultanova, Russ. J. inorg. Chem. 6, 904 (1961).
 [17] Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 68C, 201 und 210.
 [18] P. Henderson, Z. phys. Chem. 59, 118 (1907).
 [19] R. Näsänen & P. Meriläinen, Suomen Kem. 33B, 197 (1960).

168. Synthese von 1α -Hydroxycholecalciferol

Vorläufige Mitteilung

von **Andor Fürst, Ludvik Labler, Werner Meier und Karl-Heinz Pfoertner**

Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Basel

(18. VI. 73)

Summary. 1α -hydroxycholesterol (**4a**) was synthesized from cholesterol and transformed *via* its diacetyl derivative **4b** into 1α , 3β -diacetoxycholesta-5,7-diene (**6b**). Irradiation of the ring-B-diene **6b** followed by thermal isomerization and saponification gave 1α -hydroxycholecalciferol (**7**).

Die biologische Aktivität der in den letzten Jahren aufgefundenen Metaboliten von Vitamin D₃, des 25-Hydroxy- und des 1α , 25-Dihydroxycholecalciferols, veranlasste uns, das bisher unbekannte 1α -Hydroxycholecalciferol (**7**) herzustellen¹⁾ und dessen biologische Wirksamkeit abzuklären.

Das aus Cholesterinacetat in bekannter Weise [3] erhältliche Keton **1** wurde durch Behandlung mit alkalischem Wasserstoffperoxid in das Epoxid **2a** übergeführt; Smp. 183–184° (Methanol); $[\alpha]_D = +90^{\circ 2)}$. Reduktion von **2a** mittels Natriumborhydrid ergab das Diol **2b**; Smp. 171–175° (Äther/Aceton); $[\alpha]_D = +8^{\circ}$. Das dabei als Nebenprodukt gebildete 3α -Epimere von **2b** wurde isoliert und als Diacetat charakterisiert; Smp. 139–141° (Äther/Hexan); $[\alpha]_D = -67^{\circ}$. Partielle Acetylierung des Diols **2b** führte zum 3β -Monoacetyl-Derivat **2c**; Smp. 161–163° (Äther/Hexan); $[\alpha]_D = -9^{\circ}$. Behandlung von **2c** mit Phosphoroxchlorid in Pyridin ergab das ungesättigte Produkt **3**; Smp. 115–116° (Äthanol); $[\alpha]_D = -21^{\circ}$. **3** wurde mittels Lithiumaluminiumhydrid zum bekannten 1α -Hydroxycholesterin (**4a**) [2] [4] reduziert; Smp. 157–159° (Aceton); $[\alpha]_D = -32^{\circ}$. Diese Substanz ergab eine Fällung mit Digitonin, reagierte nicht mit Perjodsäure und lieferte nach *Oppenauer*-Oxydation das in

¹⁾ Nach Abschluss dieser Arbeit sind zwei Veröffentlichungen über die Synthese der gleichen Verbindung erschienen [1] [2].

²⁾ Alle Schmelzpunkte sind in Kapillaren bestimmt und nicht korrigiert. Die $[\alpha]_D$ -Werte sind ORD-Messungen in Dioxan entnommen. Alle hier erwähnten Präparate ergaben richtige Elementaranalysen und entsprechende Spektren (UV-, IR-, NMR- und Massenspektrum).