

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

## Komplexverbindungen der Äthylenkörper mit Platinsalzen, II

Von P. Pfeiffer und W. Offermann

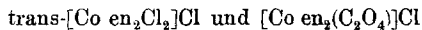
(Eingegangen am 29. Oktober 1940)

Im Jahre 1933 haben P. Pfeiffer u. H. Hoyer<sup>1)</sup> neue Platinkomplexsalze von Äthylenkörpern beschrieben und gezeigt, daß nicht nur in den sauerstofffreien, sondern auch in den sauerstoffhaltigen Äthylenkörpern die Bindung des Platins an der Äthylenlücke erfolgt, die Sauerstoffatome also bei der gegenseitigen Verknüpfung der Komponenten keine Rolle spielen.

Den Salzen von Pfeiffer u. Hoyer, die durch Einwirkung von Äthylenkörpern auf Kaliumplatinchlorür entstehen, kommt ganz allgemein die Formel:

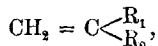


zu. (A = Äthylenmolekül), so daß in ihnen der Äthylenkörper koordinativ einwertig wirkt. Zur Isolierung der Komplexsalze aus den Reaktionsgemischen haben sich die Kobaltsalze



als ganz besonders geeignet erwiesen.

Von den einzelnen Äthylenkörpern zeichnen sich die Verbindungen des Typus:

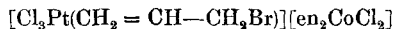


die eine nicht substituierte Methylengruppe enthalten, durch besonders große Additionsfähigkeit aus; das ergibt sich aus den zahlreichen vorliegenden Arbeiten auf diesem Gebiete.

Daher gelang es uns auch leicht, durch Einwirkung von Allylbromid auf Kaliumplatinchlorür und doppelten Umsatz

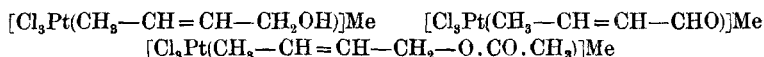
<sup>1)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **211**, 241 (1933).

des gebildeten allylbromidhaltigen Kaliumsalzes mit Praseo-chlorid die Verbindung:



herzustellen. Sie bildet schöne, grasgrüne Krystalle. Daß in ihr die Äthylenlücke das Additionszentrum ist und nicht etwa das Bromatom, ergibt sich ohne weiteres aus der Tatsache, daß n-Propylbromid kein Platinkomplexsalz gibt.

In der Arbeit von Pfeiffer u. Hoyer sind auch einige Platinkomplexsalze beschrieben, deren organische Komponente nicht der Allylreihe, sondern der Crotylreihe angehören. Es handelt sich um die Verbindungen:



Um nun ganz sicher zu sein, daß sich hier kein Irrtum eingeschlichen hat, indem etwa eine Umlagerung des Crotylalkohols bzw. Crotonaldehyds in eine Verbindung des Typus



stattgefunden hat, haben wir die crotonaldehydhaltige Verbindung erneut untersucht.

Zunächst wurde der angewandte Crotonaldehyd sorgfältig fraktioniert und die bei 102–104° siedende Fraktion weiter verarbeitet. Sie ließ sich mit einer Ausbeute von etwa 80% in das Komplexsalz:



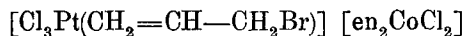
überführen, das in glänzenden, grünen Nadeln krystallisiert.

Zum Nachweis, daß in diesem Komplexsalz unveränderter Crotonaldehyd enthalten ist, wurde das Salz mit Wasserdampf zersetzt und der gebildete freie Aldehyd in sein p-Nitrophenylhydrazon übergeführt, das in guter Ausbeute entstand. Es entsprach nach Aussehen und Schmelzpunkt (185,5°) ganz den Angaben der Literatur und gab vor allem mit dem aus dem gereinigten Crotonaldehyd dargestellten Nitrophenylhydrazon keine Schmelzpunktsdepression. Unser Komplexsalz enthält also in der Tat unveränderten Crotonaldehyd.

Der normale Butyraldehyd gibt im Gegensatz zum Crotonaldehyd kein Platinkomplexsalz, was nach den obigen Ausführungen zu erwarten war.

## Versuche

### 1. Allylbromidverbindung,



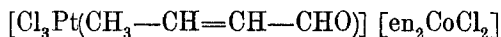
Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g Kaliumplatinchlorür in 10 ccm Wasser 1 ccm Allylbromid und soviel Alkohol, daß die Lösung gerade klar wird, und erwärmt auf dem Wasserbad, bis die Farbe der ursprünglich roten Flüssigkeit nach Gelb umgeschlagen ist. Dann läßt man erkalten, filtriert von Spuren von metallischem Platin ab und fügt zum Filtrat eine konz. wäßrige Lösung von trans-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltichlorid. Das gesuchte Komplexsalz scheidet sich sofort in grasgrünen Nadeln aus, die abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Kocht man eine Aufschlämmung des Salzes in Wasser, so tritt der charakteristische Geruch nach Allylbromid auf. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz.

7,332 mg Subst.: 0,532 ccm N (23°, 754,5 mm). — 14,439 mg Subst.:  
7,532 mg Pt + CoSO<sub>4</sub>.

C <sub>7</sub> H <sub>21</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> BrPtCo	Ber. N 8,33	Pt + CoSO <sub>4</sub> 52,07
	Gef. „ 8,31	„ 52,18

Mit Propylbromid reagiert Kaliumplatinchlorür weder in der Kälte noch in der Wärme. Die Farbe der Platinsalzlösung bleibt unverändert.

### 2. Crotonaldehydverbindung,



Die Darstellung dieser schön grün gefärbten Verbindung erfolgte genau nach den Angaben von Pfeiffer und Hoyer<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Crotonaldehyd auf eine wäßrige Lösung von Kaliumplatinchlorür bei gewöhnlicher Temperatur und Ausfällen des gebildeten Komplexes mit trans-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltichlorid. Die Ausbeute betrug 80% d.Th.

Der käufliche Crotonaldehyd wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt. Angewandt wurde die bei 102—104°

<sup>1)</sup> a. a. O.

siedende Fraktion. Durch Darstellung des Oxims<sup>1)</sup> (farblose Krystalle vom Schmp. 120°) und des p-Nitrophenylhydrazons<sup>2)</sup> (bräunliche, bläulich glänzende Nadeln vom Schmp. 185,5°) wurde der Aldehyd näher charakterisiert.

Zur Analyse wurde das Komplexsalz bei 80° i. V. getrocknet.

5,836 mg Subst.: 0,470 ccm N (22,5°, 756 mm). — 8,486 mg Subst.: 4,776 mg Pt + CoSO<sub>4</sub>.

C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> ON <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub> PtCo	Ber. N 9,01	Pt + CoSO <sub>4</sub> 56,31
	Gef. „ 9,25	„ 56,28.

Zum Nachweis des Crotonaldehyds im Komplexsalz wurden 2 g des Salzes in 30 ccm Wasser aufgeschlämmt und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Nachdem etwa 250 ccm Wasser überdestilliert waren, wurde das Destillat mehrmals mit Äther ausgezogen. Der Äther wurde abgedampft und der ölige Rückstand (Crotonaldehyd) nach Wegscheider und Späth in sein p-Nitrophenylhydrazon übergeführt. In einer Ausbeute von 0,30 g wurden bräunliche, bläulich glänzende Krystalle erhalten, die bei 185,5° schmolzen, also aus dem gesuchten Nitrophenylhydrazon bestanden.

Bonn, im Oktober 1940.

<sup>1)</sup> Titus Schindler, Mh. Chem. 12, 410 (1891).

<sup>2)</sup> R. Wegscheider u. E. Späth, Mh. Chem. 31, 1027 (1910).