

Es genügt, ihre wäßrige Lösung nebst überschüssigem Mercuriacetat mit Alkali, Schwefelwasserstoffgas usw. zu behandeln.

Nach diesen Versuchen scheint ein allgemein verwendbares Verfahren vorzuliegen, sowohl zur Darstellung der gesättigten Oxysäuren aus den entsprechenden ungesättigten Säuren, wie auch, wie gesagt, zur Entscheidung in Konfigurationsfragen. Man muß aber dabei mit großer Vorsicht verfahren; denn die Nichtbildung der komplexen Mercuriverbindung wird von dem Zusammenwirken zweier hinlänglich elektronegativer Gruppen in Transstellung bedingt. Schon hier sei mitgeteilt, daß während also die gewöhnliche Zimtsäure nicht reaktionsfähig ist, es leicht gelang, eine komplexe Mercuriverbindung mit zimtsaurem Methyl zu erhalten. Versuche hierüber, wie auch über das Verhalten des Cumarins, der Cumarsäure und der Methyläthersalze der Cumar- und Cumarinsäure sind in Angriff genommen.

Bei den hier mitgeteilten Untersuchungen bin ich von Hrn. Assistent Jobs. Witt und Frl. Ulla Starcke in geschicktester Weise unterstützt worden, und ich möchte ihnen auch hier meinen besten Dank dafür aussprechen.

91. Ludwig Ramberg: Notiz über die Umlagerung eines inneren Komplexsalzes durch Belichtung.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Lund]

(Eingegangen am 14. Februar 1910.)

Vor einigen Jahren habe ich eine kurze Mitteilung über Platoäthylthioglykolat, $\text{Pt}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{S.C}_2\text{H}_5)_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$, veröffentlicht¹⁾. Weil es mir damals nicht gelang, mehr als etwa 67% der theoretischen Ausbeute aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, zog ich die Möglichkeit der gleichzeitigen Bildung einer leichtlöslichen, schlecht kristallisierenden, isomeren Form in Betracht. Später habe ich aber nachweisen können, daß diese Möglichkeit ausgeschlossen ist, und daß die Ausbeute auf 95% der berechneten gesteigert werden kann. Indessen habe ich gefunden, daß eine isomere Verbindung tatsächlich existiert, obwohl sie nach meiner bisherigen Erfahrung nur auf einem im Gebiete der komplexen Metallverbindungen ungewöhnlichen Wege gewonnen werden kann: durch Bestrahlung der Wasserlösung der direkt gebildeten Form mit Sonnenlicht oder mit der Schottschen Uviollampe. Ehe ich auf Bildung und Eigenschaften dieser isomeren

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 50, 440 [1906].

Verbindung, die vorläufig als die »Photoform« bezeichnet werden mag, näher eingehe, halte ich es für nötig, einige Bemerkungen über die ursprüngliche Verbindung vor auszuschicken.

Wenn die krystallwasserhaltige Verbindung in siedendem absolutem Alkohol gelöst wird, so krystallisiert beim Erkalten die wasserfreie Verbindung $\text{Pt}(\text{CO}_2.\text{CH}_2.\text{S}.\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in haarfeinen Nadeln oder dünnen Prismen, die ganz farblos erscheinen, was wohl nur eine Folge der Kleinheit der einzelnen Individuen sein dürfte, denn sowohl die größeren Krystalle der wasserhaltigen Substanz, wie auch die Lösungen zeigen einen deutlichen Stich ins Grüne.

0.2174 g Sbst.: 0.0979 g Pt, 0.2328 g BaSO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2\text{Pt}$. Ber. Pt 45.00, S 14.80.

Gef. » 45.03, » 14.70.

Aus den früher mitgeteilten Molekulargewichtsbestimmungen in Eisessig (loc. cit. S. 441) geht hervor, daß die Verbindung in diesem Lösungsmittel ziemlich weitgehend polymerisiert ist (gef. je nach der Verdünnung 579 bis 666, statt ber. 433.3). Unter diesen Umständen schien es von einigem Interesse, das Molekulargewicht auch in wäßriger Lösung zu ermitteln. Wegen der sehr geringen Löslichkeit bei 0° war es hierbei nötig, mit stark übersättigten Lösungen zu arbeiten. Hierdurch war leider das präzisionskryoskopische Verfahren ausgeschlossen, es gelang aber doch, recht genaue Werte zu erhalten, wie aus der folgenden kleinen Tabelle hervorgeht (N = Konzentration, als Doppelmoleküle auf 1000 g Wasser berechnet, α = Dissoziationsgrad der Doppelmoleküle, k = Dissoziationskonstante $\frac{N\alpha^2}{1-\alpha}$).

g Sbst. ¹⁾	g Wasser	10 ³ . N	Depression	Mol.-Gew.	α	k
0.6484	20.06	37.32	0.123°	486	0.783	0.11
0.5018	20.27	28.59	0.097°	472	0.834	0.12
0.4014	20.16	22.99	0.079°	466	0.859	0.12

Auch in wäßriger Lösung tritt somit eine unverkennbare Neigung zur Bildung von Doppelmolekülen hervor, wenn auch, wie zu erwarten war, in geringerem Maße als in Eisessig.

Wenn eine, zweckmäßig etwas übersättigte, wäßrige Lösung der Verbindung dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, nimmt ihre anfangs schwach gelbgrüne Farbe bald beträchtlich an Intensität zu und zieht sich mehr ins Grüne, und nach einigen Tagen tritt eine reichliche Abscheidung von kleinen kanariengelben Nadeln oder Prismen auf, deren Menge allmählich zunimmt. Die Krystalle enthalten kein Krystall-

¹⁾ wasserfrei.

wasser, und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{Pt}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$.

0.2301 g Sbst.: 0.1034 g Pt, 0.2473 g BaSO_4 . — 0.2405 g Sbst.: 0.1953 g CO_2 , 0.0717 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2\text{Pt}$. Ber. C 22.16, H 3.26, S 14.80, Pt 45.00.

Gef. » 22.15, » 3.34, » 14.76, » 44.95.

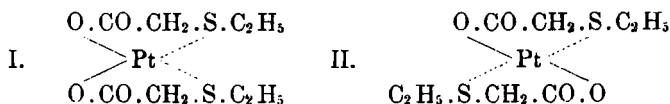
Im Capillarrohre schnell erhitzt, schmilzt die Substanz unter Zersetzung bei 204–205° (je nach der Art des Erhitzens kann man Werte zwischen 200° und 208° erhalten).

Beim Kochen der Photoform mit Wasser wird die ursprüngliche Form zurückgebildet (diese Umwandlung scheint durch geringe Mengen von Alkalien stark beschleunigt zu werden; vergleichende quantitative Messungen sind aber noch nicht ausgeführt); kleinere Mengen lassen sich jedoch aus heißem Wasser umkrystallisieren, wenn man nach erfolgter Auflösung für schnelles Abkühlen sorgt. Die Löslichkeit der Photoform in Wasser ist aber bei allen Temperaturen erheblich kleiner als die der ursprünglichen Form; die bei 25° gesättigte Lösung ist 0.00116-molar. Auch in kaltem Eisessig, sowie in allen anderen versuchten Lösungsmitteln, ist die Verbindung sehr wenig löslich. Kochender Eisessig löst zwar ziemlich reichlich, beim anhaltenden Kochen der Lösung findet aber Umlagerung statt. Bei solcher Sachlage bot die Bestimmung des Molekulargewichts große Schwierigkeiten, es gelang aber in folgender Weise hinlänglich genaue Messungen an übersättigten Lösungen in Eisessig auszuführen.

Als Gefriergefäß diente ein dünnwandiges Reagenrohr von Jenaer »Verbrennungsglas« (andere Gläser vertragen kaum die schroffen Temperaturwechsel). Das Rohr wurde mit Rührer und Thermometer (in 0.1° geteilt) gewogen und mit etwa 10 g Eisessig beschickt. Nachdem der Gefrierpunkt des Lösungsmittels bestimmt worden war, wurden Thermometer und Rührer herausgenommen, eine gewogene Menge der Substanz schnell hineingebracht, und das Rohr mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen. Sodann wurde der Eisessig schnell bis zum Sieden erhitzt, und, nachdem die Substanz vollständig gelöst war, durch Eintauchen in kaltes Wasser sogleich auf etwa 15° abgekühlt. Vom Beginn des Erhitzens bis zu beendigter Kühlung darf nicht viel mehr als eine Minute vergehen. Jetzt wurden Thermometer und Rührer (sorgfältig getrocknet!) wieder eingesetzt; der Gefrierpunkt der Lösung wurde möglichst schnell bestimmt und zuletzt der Apparat wiederum gewogen. Während der Wägung begann die Substanz in der Regel zu krystallisieren. Durch blinde Versuche konnte ich mich davon überzeugen, daß es bei genügender Übung möglich war, die beschriebenen Operationen auszuführen, ohne daß der Gefrierpunkt des Eisessigs durch Aufnahme von Feuchtigkeit merklich erniedrigt wurde.

g. Sbst.	g Eisessig	Depression	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
0.197	11.33	0.155°	438	
0.304 ¹⁾	11.44	0.23°	451	433.3

Somit ist die Photoform mit der wasserfreien Form der ursprünglichen Verbindung isomer. Nach der Wernerschen Theorie sind bei einer Verbindung der fraglichen Zusammensetzung zwei isomere Formen zu erwarten, deren Konfigurationen durch die



Formelbilder I und II wiedergegeben werden. Eine Diskussion über die Verteilung dieser Formeln auf die beiden Verbindungen betrachte ich aber zurzeit als verfrüht. Versuche, die beiden Isomeren mit anderen isomeren Platinverbindungen genetisch zu verknüpfen, sind schon im Gange, bieten aber wegen der großen Neigung zur Umlagerung bedeutende Schwierigkeiten.

Eine Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften der beiden Formen ergibt Folgendes:

	Ursprüngliche Form	Photoform
Farbe	Fast farblos, etwas grünstichig	kanariengelb
Schmelzpunkt . . .	189—190° (wasserfrei)	204—205°
Löslichkeit bei 25°	0.03028 Mol./Liter (Bodenkörper: Sesquihydrat)	0.00116 Mol./Liter

Bei der Bestrahlung mit der Uviollampe von Schott vollzieht sich die gleiche Umlagerung wie im Sonnenlichte, nur, wie es nach den bisherigen Versuchen scheint, erheblich schneller. Schon nach einigen Stunden tritt eine deutliche Änderung der Farbe hervor, und in weniger als 24 Stunden kommt ein rasch wachsender Niederschlag zum Vorschein. Wenn man aber hinter einem Chininsulfat-Filter belichtet, so tritt auch in 48 Stunden keine deutliche Wirkung hervor. Es sind somit auch in diesem Falle die ultraviolettten Strahlen, welche die Umwandlung bewirken. Die Versuche mit der Uviollampe wurden im Laboratorium der Universität Kopenhagen angestellt, und es ist mir eine sehr angenehme Pflicht, dem Direktor, Hrn. Prof. E.

¹⁾ Das Gewicht der nach dem Stehen über Nacht auskrystallisierten Substanz betrug 0.260 g = 85.5% der angewandten Menge. Somit war während der Messung größtenteils nur unveränderte Photoform in der Lösung vorhanden, und die Löslichkeit dieser Form bei Zimmertemperatur ist <0.4 g auf 100 g Eisessig.

Biilmann, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Die oben beschriebene Umlagerung erinnert an die namentlich von R. Stoermer¹⁾ näher studierten Umlagerungen stereoisomerer Äthylenverbindungen durch ultraviolettes Licht. Es ist dies ein neuer Beleg für die von Werner²⁾ hervorgehobene Analogie der stereoisomeren Platin- und Äthylenverbindungen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll auch auf andere komplexe Metallverbindungen ausgedehnt werden.

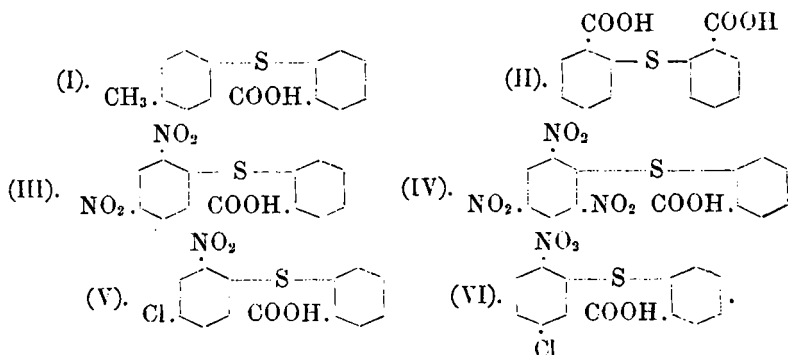
92. Fritz Mayer:

Derivate der Thiosalicylsäure und des Thioxanthons.

[Aus dem Chem. Laboratorium des physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt am Main.]

(Eingegangen am 4. Februar 1910.)

Die in dieser Abhandlung³⁾ beschriebenen Verbindungen umfassen Methyl-, Carboxyl-, Polynitro- und Chlor-nitro-derivate der Phenyl-thiosalicylsäure und des Thioxanthons. Die 4-Methyl-diphenylsulfid-2'-carbonsäure (I) habe ich aus *o*-Diazobenzoesäure und *p*-Thiokresol erhalten können. I. Goldberg⁴⁾ hatte sie schon früher durch Erhitzen des Natriumsalzes des *p*-Thiokresols mit *o*-Chlorbenzoesäure auf 200° gewonnen.



¹⁾ Diese Berichte **42**, 4865 [1909].

²⁾ Lehrbuch der Stereochemie S. 348 [1904].

³⁾ Vergl. meine früheren Abhandlungen: diese Berichte **42**, 1132 ff. und 3047 ff. [1909].

⁴⁾ Diese Berichte **37**, 4526 [1904].