

Gasentwicklung wurde die Lösung angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. Zur Bestimmung des Gehaltes an aktivem Sauerstoff wurde das Salz mit Permanganat titriert.

Salz I: 0.1576 g verbrauchten 26.31 ccm 0.0984-*n*. KMnO₄, entsprechend 13.12 % O. — Salz II: 0.2240 g verbrauchten 43.10 ccm 0.0980-*n*. KMnO₄, entsprechend 15.09 % O. — 0.1865 g verbrauchten 35.60 ccm 0.0980-*n*. KMnO₄, entsprechend 14.93 % O. — Mittel 15.03 % O.

NaHCO ₃ g	Na ₂ CO ₃ + 1½ H ₂ O ₂ g	Salz Nr.	Mol NaHCO ₃ für 1 Mol Na ₂ CO ₃	Na ₂ S ₂ O ₃ 0.0977- <i>n</i> . ccm	O %	% des Gesamt- O-Gehalts
0.00	0.1895	I	0	0.72 ¹⁾	0.30	2.3
0.05	0.1602	II	1½	0.74	0.36	2.4
0.10	0.1241	II	1	1.07	0.67	4.5
0.15	0.1259	II	1½	1.16	0.72	4.8
0.20	0.1720	II	2	1.12	0.51	3.4

Diese Versuche beweisen, daß in Lösungen, die 2 Mole Carbonat auf je 1 Mol Percarbonat enthalten, Percarbonate noch eine merkliche Jodausscheidung liefern, während in Lösungen, die 2 Mole Bicarbonat auf je 1 Mol Carbonat enthalten, Carbonate mit Krystall-Wasserstoff-superoxyd keine beträchtliche Jodausscheidung verursachen. Durch diese Versuche sind also die von Tanatar erhobenen Einwände widerlegt.

Hrn. Dr. F. Seemann, der obige Versuche ausführte, danke ich für seine freundliche Unterstützung.

90. Einar Biilmann: Über die isomeren Zimtsäuren. III.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität zu Kopenhagen.]
(Eingeg. am 8. Februar 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In früheren Mitteilungen²⁾ habe ich gezeigt, daß die drei bis dahin als isomer betrachteten Säuren: Erlenmeyer sen's. Isozimtsäure und Liebermanns Isozimtsäure und Allozimtsäure durch Schmelzen und Impfen mit einer jeden der drei Säuren in einander verwandelt werden können. Ich habe diese Tatsache so gedeutet, daß die drei Säuren nicht isomer, sondern identisch sind und die drei Gattungen einer einzigen trimorphen Säure darstellen. Meine Beobachtungen sind teils durch Wiederholungen hier im Laboratorium und

¹⁾ Die Natriumthiosulfatlösung war bei dieser Titration 0.0996-*n*.

²⁾ Diese Berichte 42, 182 und 1443 [1909].

teils durch sehr sorgfältige Nachprüfungen seitens Liebermanns¹⁾ bestätigt und erweitert worden. Die Schlußfolgerung hinsichtlich der Identität der drei Säuren erhielt dagegen noch nicht Liebermanns unbedingte Zustimmung, weshalb dieser Forscher auch nicht die von mir vorgeschlagenen Namen »42°-, 58°- und 68°-Allozimtsäure« akzeptieren konnte.

Ob die drei Modifikationen identisch oder isomer sind, hängt davon ab, ob Unterschiede sich nur bei den festen Säuren äußern, oder auch bei den gelösten oder geschmolzenen Säuren auftreten²⁾. Denn wenn die Säuren die einzelnen Gattungen einer trimorphen Substanz sind, dann dürfen sie nur in festem Zustande verschieden sein.

Für die Annahme einer Trimorphie und also gegen Isomerie spricht vor allem die Beobachtung, daß die stabilste Gattung, die 68°-Säure, schon durch ein nur 60 Sekunden langes Erhitzen auf 72°, also wenige Grade über den Schmelzpunkt, in eine Schmelze verwandelt wurde, welche bei raschem und starkem Kühlen (im Kältegemisch) zur 42°-Säure erstarrte³⁾. Ich möchte hervorheben, daß man die Kühlung mit dem Kältegemisch nicht unterlassen darf, wenn die Umwandlung in 42°-Säure sicher gelingen soll; denn sonst erstarrt die Säure nur langsam, und die Wahrscheinlichkeit einer spontanen Bildung einer der höherschmelzenden Gattungen wird mit der Dauer der Krystallisation gesteigert. Dies ist auch die Ursache, weshalb ganz kleine Substanzmengen viel leichter und zwar zuverlässiger umgewandelt werden, als größere und deshalb für die Krystallisation auch mehr Zeit brauchende Mengen. Ich habe diese Erklärung schon in meiner zweiten Mitteilung⁴⁾ gegeben, aber Liebermanns letzte Abhandlung veranlaßt mich, sie hier zu wiederholen. Bemerkt sei noch, daß auch die 58°-Säure auf ganz ähnliche Weise in eine Schmelze verwandelt werden kann, die spontan zur 42°-Säure erstarrt. 5 Proben der 58°-Säure wurden in zugeschmolzenen Capillarröhrchen 60 Sekunden in Wasser von 62° ganz eingetaucht und dann mit Eiswasser rasch gekühlt. Alle 5 Proben erstarrten dabei spontan zur 42°-Säure. Man sieht, daß diese Umwandlung mit der Verwandlung der 68°-Säure in 42°-Säure ganz analog ist, und daß sie bei einer Temperatur gelingt, welcher unterhalb des Schmelzpunktes der stabilsten Gattung liegt.

Diese Versuche, wie auch die Umwandlungen beim Impfen sprechen nun unzweideutig für Trimorphie und gegen Isomerie. Dabei darf jedoch nicht vergessen werden, daß manche Beobachtungen sowohl von Liebermann wie auch von mir gemacht wurden, welche eine eigentümliche Trägheit bei der Umwandlung besonders der 68°-Säure

¹⁾ Diese Berichte 42, 1027 [1909]; Liebermann und Trucksäß, diese Berichte 42, 4659 [1909].

²⁾ l. c. 1444.

³⁾ l. c. 1445.

⁴⁾ l. c. 1444.

andeuten. Unsere Beobachtungen stimmen in dieser Hinsicht zwar in wenigen Punkten nicht ganz überein; aber diese Differenzen hängen vielleicht, wie Liebermann äußert, auf beiden Seiten mit ungewollten Impfungen zusammen. Wie dies nun auch sein mag, so besteht als eine jetzt auch von Liebermann als richtig anerkannte Tatsache bei der 68°-Säure eine Infektionsfähigkeit, welche bewirkt, daß spontane Krystallisationen von Schmelzen oder Lösungen zur Charakterisierung der Schmelzen oder Lösungen nur wenig geeignet sind. Diese Infizierbarkeit macht eine nicht zu vernachlässigende Technik beim Arbeiten auf diesem Gebiete notwendig, und ich möchte hervorheben, daß die mit den meinigen übereinstimmenden Angaben Liebermanns in dieser Hinsicht gar nicht übertrieben sind. Die Wanderungen von Zimmer zu Zimmer stimmen mit dem Nomadisieren vollständig überein, wozu uns die Infektionen auch hier lange nötigten. Nur das — durchaus notwendige — Händewaschen habe ich nicht wie Liebermann mit Alkohol und Äther, sondern mit Seife und Wasser ausgeführt in der Voraussetzung, daß das Alkali der Seife die Säuren in gemeinsame Salze verwandeln würde, ein Verfahren, das jetzt durch Liebermann und Trucksäß¹⁾ Salzbildungsversuche sozusagen wissenschaftlich begründet ist! Die Ausführungen von Paal und Hartmann²⁾ über die Krystallisation der Säure vor und nach dem ersten Auftreten der 68°-Säure in dem Laboratorium zu Erlangen, wie auch Stoermers³⁾ interessante Beobachtungen stimmen ganz mit dem Verhalten in Liebermanns Laboratorium während seiner ersten Untersuchungen über diese Säuren überein und zeigen, daß die Säure aus Benzin vorzugsweise als 58°-Säure krystallisiert, wie sie es auch zuerst bei Liebermann und später bei mir machte, solange Infektionen mit 68°-Säure ausgeschlossen waren.

Um den Zweifel zu beseitigen, welcher wegen der Unregelmäßigkeiten bei den spontanen Krystallisationen vielleicht noch gehegt werden kann, scheinen solche Untersuchungen wünschenswert, welche mit der Krystallisation der Säuren gar nichts zu tun haben. Sowohl Liebermann wie ich haben solche in Aussicht gestellt. Wenn Liebermann dabei auch Bestimmungen der Löslichkeiten und Verbrennungswärmen der drei Gattungen vorschlägt, dann sei es mir gestattet, hervorzuheben, daß eben diese Bestimmungen zur Entscheidung der Frage nicht geeignet erscheinen. Denn die Löslichkeiten der drei Gattungen einer trimorphen Verbindung sind ja ebensowenig wie die dreier isomerer Verbindungen identisch. Recht große Unterschiede können und sollen sicher hier gefunden werden, und zwar so, daß die am niedrigsten schmelzende Säure die größte Löslichkeit hat.

¹⁾ I. c. ²⁾ Diese Berichte **42**, 3930 [1909].

³⁾ Diese Berichte **42**, 4869 [1909].

Auch die Verbrennungswärmen der drei Säuren sind voraussichtlich nicht identisch, weichen aber wahrscheinlich von einander nur wenig ab, nämlich nur um den Betrag der Differenzen der Schmelzwärmen der drei Gattungen. Dagegen müssen die Lösungen der drei Modifikationen Übereinstimmungen zeigen, welche bei den festen Säuren nicht gefunden werden können. [Prof. Stobbe hat mir schon brieflich freundlichst die Mitteilung gemacht, daß eine Untersuchung der Absorptionsspektren der drei Gattungen (gelöst in Alkohol) eine vollständige Identität derselben ergab. Seine Mitteilung darüber ist auf S. 504—507 in diesem Hefte dieser Berichte erschienen.] Und Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeiten, die Hr. Privatdozent Dr. N. Bjerrum auf meine Veranlassung freundlichst ausgeführt hat, sprechen gleichfalls nur für eine Identität der Säuren, also für die Trimorphie. Die zu dieser Untersuchung abgegebenen Präparate waren eine 58°-Säure, eine daraus durch Schmelzen, Auflösung in Ligroin und Impfen mit 68°-Säure dargestellte 68°-Säure und endlich eine nur durch Schmelzen der 58°-Säure und Impfen dargestellte 42°-Säure. Über die Untersuchung dieser Präparate teilt mir Hr. Dr. Bjerrum Folgendes mit:

»Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeiten der drei verschiedenen Allozimtsäuren ergab folgende Resultate:

v = Molvolumen in Liter. λ = molare Leitfähigkeit in reziproken Ohm. K = Dissoziationskonstante.

42°-Säure.

Temp. = 25°. $v_0 = 51.1$.

v	λ	$K \cdot 10^6$
v_0	30.3	137
2 v_0	42.1	139
4 v_0	57.9	138
8 v_0	78.4	136
10 v_0	87.6	140
		138

58°-Säure.

Temp. = 25°. $v_0 = 50.6$.

v	λ	$K \cdot 10^6$	λ	$K \cdot 10^6$
v_0	30.3	141	30.3	141
2 v_0	42.2	142	42.0	141
4 v_0	57.9	140	57.9	140
8 v_0	79.0	140	78.8	139
10 v_0	87.3	142	88.0	143
			141	141

68°-Säure.
Temp. = 25°. $v_0 = 50.3$.

v	λ	$K \cdot 10^6$
v_0	30.5	143
$2 v_0$	42.3	143
$4 v_0$	58.1	142
$8 v_0$	79.0	141
$10 v_0$	87.7	143
		142

Die Lösungen wurden durch mehrstündigtes Turbinieren der drei Säuren mit Wasser bis alles gelöst war, zubereitet. Zunächst wurde die 58°-Säure, dann die 68°-Säure und zuletzt die 42°-Säure untersucht; nur in letzterem Falle lag deshalb die Möglichkeit einer Umwandlung wegen Infektion von dem vorangehenden Versuch vor. Diese wurde indessen durch sorgfältige Reinigung der Apparate mit Natronlauge, Alkohol und Äther ausgeschlossen. Die Konzentrationen der Lösungen wurden durch Titrieren mit $\frac{1}{10}\text{-}n$. Bariumhydroxyd bestimmt. Von den 58°- und 68°-Säuren wurden gewogene Mengen in gewogenen Wassermengen gelöst; hiernach berechnet sich für die 58°-Säure $v_0 = 50.5$, während durch Titrieren $v_0 = 50.6$ gefunden wurde. Für die 68°-Säure sollte man $v_0 = 50.2$ haben; durch Titrieren wurde 50.3 gefunden. Die Konzentration der Lösung der 42°-Säure wurde nur analytisch festgestellt. Die Leitfähigkeit wurde nach Kohlrausch in einem Widerstandsgefäß von Ostwaldschem Modell bestimmt. Die 3 ersten Verdünnungen wurden durch Verdünnung im Gefäß mit der Pipette hergestellt, die letzte zur Kontrolle durch unmittelbares Verdünnen der ersten Lösung in einem Meßkolben. Das Leitfähigkeitswasser hatte eine spez. Leitfähigkeit von 2×10^{-6} . Beim Berechnen von K wurde $\lambda_\infty = 374$ gesetzt. Dieser Wert ist aus dem Ostwaldschen Wert $\mu_\infty = 352$ durch Umrechnen in reziproke Ohm (Multiplikation mit 1.063) berechnet.

Die gefundenen Werte von $K \cdot 10^6$ liegen für die drei Modifikationen so nahe bei einander, daß wir sagen können, daß diese Säuren in Lösung dieselbe Leitfähigkeit besitzen. Denn der Unterschied zwischen 138 und 142 entspricht einem Unterschied von nur 0.5 % in der Leitfähigkeitsbestimmung. Und dieser Unterschied liegt innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche.

Die 58°-Säure ist früher von Ostwald und Bader untersucht worden¹⁾), die für $K \cdot 10^6$ einen Wert von 158 fanden. Ostwald hat

¹⁾ Diese Berichte 23, 147 [1890]; Ztschr. f. physik. Chem. 6, 315.

später¹⁾ die 68°-Säure untersucht und fand dann $K \cdot 10^6 = 138$. Der Unterschied zwischen den beiden Werten ist zwar etwas größer als die gewöhnlichen Versuchsfehler, scheint aber Ostwald so lange noch keinen Unterschied zu begründen, als er die Versuche an der 58°-Säure nicht nochmals persönlich kontrolliert hat.

Auch wir können somit ohne Zweifel den Ostwald-Baderschen Wert 158, der mit den hier mitgeteilten Bestimmungen nicht im Einklang ist, außer Betracht lassen. Der zuletzt gefundene Ostwaldsche Wert stimmt gut mit den hier mitgeteilten Resultaten.

Durch diese Untersuchungen ist — glaube ich — die Identität der drei Modifikationen so sicher festgestellt worden, daß weitere Untersuchungen darüber überflüssig sein werden. Die spontanen Krystallisationen liegen zwar noch im Dunkeln, aber diese Stellung scheint ja für spontane Krystallisationen recht allgemein zu sein. Ich gebe deshalb zu der Frage über, welche mich ursprünglich mit der Allozimtsäure in Kontakt brachte, nämlich Untersuchungen über

die Konfigurationen der Zimtsäuren.

Nachdem die Zahl der isomeren β -Phenylacrylsäuren durch diese Untersuchungen auf die theoretisch möglichen zwei beschränkt worden ist, wird eine Diskussion der Konfigurationen derselben angemessen sein. Von den beiden geometrisch möglichen Formeln wird die fumaroide gewöhnlich der Zimtsäure (Schmp. 133°) zugewiesen, während die maleinoide der Allosäure zugeschrieben wird. Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht erstens die Bildung der Allosäure aus Phenylpropionsäure durch Ablagerung von Bromwasserstoffäure und Reduktion des Produkts mit Zink²⁾. Die Ausbeuten lassen jedoch hier so viel zu wünschen übrig, daß dies wenigstens mir nicht als zwingender Beweis brauchbar zu sein scheint. Dagegen sind die Ausbeuten bei der direkten Hydrierung der Phenylpropionsäure mit kolloidalem Palladium als Katalysator so groß (etwa 80 %), daß die von Paal und Hartmann³⁾ gefundene Darstellungsweise für die Allosäure auch mit Recht als Beweis für ihre maleinoide Formel angesehen werden darf. Einen anderen Beweis werde ich hier mitteilen⁴⁾.

Durch gleichzeitige Untersuchungen von K. A. Hofmann und von mir⁵⁾ ist es bekannt, daß Olefine und Olefinerivate sich mit Mercurisalzen zu sehr beständigen, komplexen Mercuriverbindungen vereinigen. Wenigstens primär scheint die Reaktion so gedeutet

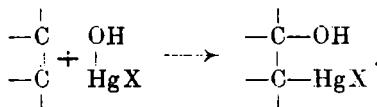
¹⁾ Diese Berichte 24, 1106 [1891].

²⁾ Diese Berichte 25, 950 [1892]. ³⁾ Diese Berichte 42, 3930 [1909].

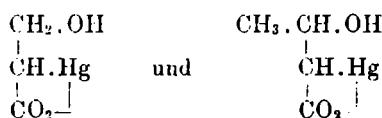
⁴⁾ Vergl. diese Berichte 41, 4341 [1908].

⁵⁾ Diese Berichte 33, 1641 [1900]; 35, 2571 [1902].

werden zu müssen, daß basisches Mercurisalz sich an die Doppelbindung des Olefinkörpers anlagert, dem Reaktionsschema gemäß (X = Säurerest):



Das Quecksilber dieser Verbindungen wird nicht von Alkalien gefällt; einige Verbindungen dieser Art sind sogar gegenüber Halogen-, Cyan- und Sulfidionen sehr beständig. Am wenigsten stabil sind die Verbindungen, welche aus Olefinkörpern entstehen, die elektronegative Radikale an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen enthalten. Acrylsäure und Crotonsäure geben so Mercuriverbindungen, welche die Formeln



haben, und aus Itaconsäure entsteht eine ähnliche komplexe Verbindung. Die Körper werden nicht von Alkalien zersetzt, leicht aber von Jodionen.

Sind zwei elektronegative Reste an die Olefinkohlenstoffatome gebunden, dann hängt es von der Konfiguration der ungesättigten Verbindung ab, ob sie überhaupt noch mit Mercurisalzen unter Bildung komplexer Verbindungen reagieren kann. Es ergab sich nämlich, daß, während die fumaroiden Säuren: Fumarsäure und Mesaconsäure, nicht reagierten, die isomeren, maleinoiden Säuren: Maleinsäure und Citraconsäure ganz glatt solche Komplexkörper gaben. Die Zimtsäure (Schmp. 133°) besaß dagegen diese Fähigkeit nicht, und ich schließe daraus, daß sie fumaroid sein muß, und daß die Allozimtsäure demnach maleinoid ist. Um die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung zu erhärten, habe ich nun versucht, ob die Allosäure eine komplexe Mercuriverbindung bildet, und dabei gefunden, daß dies wirklich der Fall ist. Eine vorläufige Mitteilung gab ich schon in diesen Berichten 1908 und auf dem 7. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie im Sommer 1909.

Die Allosäure reagiert mit Mercurisalzen sehr leicht und willig; sowohl mit Mercurisulfat, wie mit Mercuriacetat werden komplexe Verbindungen gebildet. Da aber ein Verfahren zur Reinigung der gebildeten Körper nicht gefunden werden konnte (siehe unten), war es notwendig, die Darstellung so zu gestalten, daß der gesuchte Körper sofort analysenrein erhalten wurde. Am besten gelang dies auf folgende Weise:

1 g Allozimtsäure wird in 100 ccm Wasser bei Siedehitze gelöst. Die Lösung wird mit einer heißen Lösung von 2 g Mercurioxyd in 6 ccm 25-proz. Essigsäure und 100 ccm Wasser versetzt. Es entsteht dann ein weißer, mikrokristalliner Niederschlag, der entweder nach etwa 12-stündigem Stehen (Analyse I) oder nach einigen Minuten (Analysen II, III und IV) abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet wurde. Ausbeute ca. 2.3 g.

I. 0.2276 g Sbst.: 0.2464 g CO₂, 0.0472 g H₂O. — 0.2075 g Sbst.: 0.1804 g HgS.

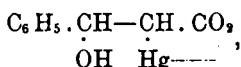
II. 0.2096 g Sbst.: 0.2299 g CO₂, 0.0430 g H₂O. — 0.2374 g Sbst.: 0.1489 g HgS.

III. 0.2001 g Sbst.: 0.2201 g CO₂, 0.0446 g H₂O. — 0.2042 g Sbst.: 0.1293 g HgS.

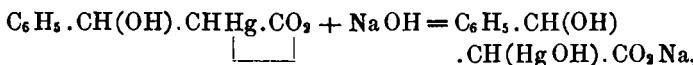
IV. 0.2001 g Sbst.: 0.1269 g HgS.

Ber. für C ₆ H ₅ O ₃ Hg.	Gef.			
	I	II	III	IV
C 29.66	29.53	29.91	29.99	—
H 2.22	2.32	2.29	2.49	—
Hg 54.94	54.15	54.05	54.56	54.65

Der neue Körper ist ein inneres Salz einer α -Mercuri- β -phenyl-hydracrylsäure:

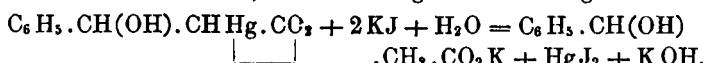


und seine Eigenschaften stimmen mit dieser Interpretation seiner Konstitution überein. Die Verbindung ist somit neutral; sie wird jedoch von Alkalien gelöst, indem z. B.



entsteht, und zwar wird sie von Kalium- oder Natriumhydroxyd schon in der Kälte leicht gelöst, während die Alkalicarbonate erst in der Hitze einigermaßen schnell lösen. Ammoniak wirkt bedeutend träger ein; vielleicht entstehen dabei Mercuriamidverbindungen. Die alkalischen Lösungen werden von Schwefelammonium nicht sofort gefällt. Eine Weile nach der Zugabe des Sulfids bleiben sie ganz klar, dann aber wird Mercurisulfid gefällt.

Von einer Kaliumjodidlösung wird die Verbindung zersetzt, und dabei entsteht eine klare, alkalisch reagierende Lösung:



Von indifferenten Lösungsmitteln wird sie aber nur wenig gelöst, und ein Verfahren zur Reinigung der Verbindung ist mir deshalb,

wie gesagt, nicht bekannt, aber ja auch nicht notwendig, wenn man nach dem beschriebenen Verfahren arbeitet. Die alkalischen Lösungen werden zwar durch vorsichtige Zugabe von Säuren wieder gefällt, und selbst eine Sättigung mit Kohlensäure reicht in dieser Hinsicht aus. Eine Reinigung wurde aber dadurch nicht erzielt. So wurden z. B. 1 g der Mercuriverbindung in 40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge gelöst und mit Kohlensäure gesättigt. Der gebildete weiße Niederschlag wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und über Phosphorpentaoxyd getrocknet. Ausbeute 0.67 g (I). Aus 2.75 g wurden auf ähnliche Weise 2.19 g erhalten (II). Beide Präparate wurden analysiert.

I. 0.2035 g Sbst.: 0.2078 g CO_2 , 0.0379 g H_2O . — 0.2005 g Sbst.: 0.1332 g HgS .

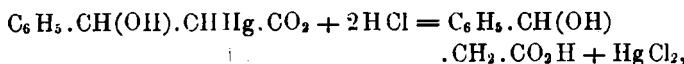
II. 0.1959 g Sbst.: 0.2001 g CO_2 , 0.0392 g H_2O . — 0.2207 g Sbst.: 0.1467 g HgS .

Gef. I C 27.85, H 2.08, Hg 57.25.

» II » 27.86, » 2.24, » 57.28.

Auffällig ist die vorzügliche Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der beiden Analysen, obwohl keine einfache Formel sich daraus berechnen läßt. Es scheint, daß der Körper, welcher die Eigenschaften der ursprünglichen Verbindung besitzt, teilweise höher mercuriert ist. Denn eine empirische Formel wie $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{Hg} + 0.1\text{ HgO}$, würde die Zusammensetzung C 28.00, H 2.09 und Hg 57.05% besitzen. Auch das überschüssige Quecksilber ist in diesem Körper komplex gebunden; von Alkalien wird er leicht und ohne Abscheidung von Mercurioxyd gelöst.

Beim Erhitzen mit Salzsäure wird die erste Verbindung ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{Hg}$) glatt zersetzt, indem Mercurichlorid und gewöhnliche Zimtsäure (Schmp. 133°) dabei gebildet werden. Da nun eine gleichzeitige Abspaltung von Hydroxyl und Quecksilber die Säure geben muß, aus welcher die Verbindung entstanden ist, und direkte Versuche mir zeigten, daß Allozimtsäure weder durch Erhitzen mit Salzsäure, noch mit Salzsäure und Mercurichlorid in Zimtsäure verwandelt wird, kann die Zimtsäure nicht das primäre Spaltungsprodukt der Mercuriverbindung sein. Man muß annehmen, daß zuerst Phenylhydracrylsäure gebildet wird:



und daß die Phenylhydracrylsäure später Wasser abspaltet und Zimtsäure bildet. Es war bekannt, daß Phenylhydracrylsäure durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Zimtsäure gibt, und direkte Versuche zeigten mir, daß Erhitzen mit Salzsäure dieselbe Wirkung hat.

Um die bei der Zersetzung primär entstehende Phenylhydracrylsäure zu fassen und dadurch sowohl die Richtigkeit der gegebenen Erklärung für die Zimtsäurebildung zu beweisen, wie auch die angeführte Konstitutionsformel der Mercuriverbindung festzustellen, habe ich eine Zersetzung derselben in alkalischer Lösung auf folgende Weise ausgeführt:

2 g der Mercuriverbindung wurden in 10 ccm *n*-Natronlauge und 60 ccm Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und zur vollständigen Fällung des Mercurisulfids mit 5 g Ammoniumsulfat versetzt. Das Filtrat vom Mercurisulfid wurde mit *n*-Schwefelsäure angesäuert und dreimal mit je 75 ccm Äther ausgezogen. Die ätherischen Lösungen wurden erst durch schwaches Erhitzen, schließlich im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der Rückstand war ein klares Öl, welches beim Stehen im Exsiccator über Nacht teilweise krystallisierte. Ausbeute 0.75 g rohe Phenylhydracrylsäure, berechnet 0.91 g. Zur Reinigung wurde die Säure in ca. 100 ccm heißem Ligroin (Sdp. etwa 100°) gelöst; beim Erkalten fiel die Säure in blendend weißen, haarfeinen, verfilzten Krystallen aus. Ausbeute 0.35 g. Die gereinigte Säure schmolz bei 91°. Der Schmelzpunkt der Säure wird zu 93° angegeben. Zur Identifizierung wurde die Säure analysiert.

0.1447 g Sbst.: 0.3446 g CO₂, 0.0780 g H₂O.

C₉H₁₀O₃. Ber. C 65.03, H 6.07.

Gef. » 64.95, » 6.03.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wurde gewöhnliche Zimtsäure gefällt, welche nach Umkrystallisation durch den Schmelzpunkt identifiziert wurde. Dies zeigt, daß nicht die bei 98° schmelzende α -Phenylpropionsäure, sondern die β -Phenylhydracrylsäure vorliegt, und daß also bei der Addition von Mercurisalz an Allozimtsäure Hydroxyl an das β -Kohlenstoffatom und Quecksilber an das α -Kohlenstoffatom angelagert werden.

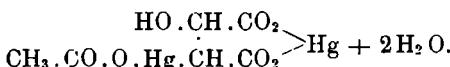
Die hier beschriebene komplexe Mercuriverbindung hat erstens Interesse, weil ihre Bildung die Auffassung der Allozimtsäure als maleinoid erhärtet. Ein besonderes Interesse darf sie aber auch deshalb beanspruchen, weil die meisten komplexen Mercuriverbindungen, welche aus Oleinderivaten bisher dargestellt wurden, nur zu Vermutungen über ihre Konstitution Anlaß geben konnten, für die Durchführung eines exakten Konstitutionsbeweises aber nicht brauchbar waren. Ich habe deshalb das hier benutzte Spaltungsverfahren — Zersetzung der alkalischen Lösung mit Schwefelwasserstoffgas — auch auf die von mir früher dargestellten komplexen Mercuriverbindungen der Crotonsäure und der Maleinsäure in Anwendung gebracht,

und es wurde gefunden, daß dabei β -Oxybuttersäure, resp. racemische Äpfelsäure gebildet wurde, so daß diese Verbindungen also analog mit der Mercuriverbindung der Allozimtsäure gebaut sind und zersetzt werden.

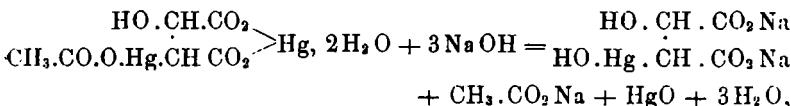
Racemische Äpfelsäure aus Maleinsäure.

Die Umwandlung der Maleinsäure in racemische Äpfelsäure gelingt außerordentlich leicht, wenn man die komplexe Mercuriverbindung der Maleinsäure als Zwischenglied benutzt. Die Darstellung dieser Verbindung ist früher beschrieben¹⁾; besser als daselbst angegeben verfährt man jedoch auf folgende Weise.

68 g Mercuriacetat wurden in 600 ccm Wasser gelöst; die Lösung wurde mit einer solchen von 11.6 g Maleinsäure (0.01 Mol.) in 100 ccm Wasser versetzt. Eine Weile nach der Zugabe der Maleinsäure blieb die Lösung klar; dann fiel aber ein weißer, voluminöser Niederschlag aus. Nach einiger Zeit wurde er abfiltriert, mit essigsaurer Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 37–38 g. Der Niederschlag besteht hauptsächlich aus der früher beschriebenen komplexen Mercuriverbindung der Maleinsäure, nämlich



In dieser Verbindung ist das eine Quecksilberatom komplex gebunden, das andere aber nicht. Zur Umwandlung in racemische Äpfelsäure wurden 35 g der Verbindung in Wasser suspendiert und mit 93 ccm *n*-Natronlauge versetzt. 83 ccm entsprechen einer Umsetzung nach dem Schema



und die Reaktion war somit von einer Abscheidung von Mercurioxyd begleitet. Die alkalische Lösung wurde nicht vom Mercurioxyd filtriert, sondern das Gemisch wurde mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und mit 3 g Ammoniumnitrat versetzt. Das Mercurisulfid wurde abfiltriert, und nach Ansäuern wurde Schwefelwasserstoff mit Kohlendioxyd und dieses mit Luft ausgetrieben. Die Lösung wurde dann mit Natronlauge neutralisiert und mit normalem Bleiacetat gefällt. Es wurde so ein Bleisalz erhalten, welches in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt wurde. Das Filtrat vom Bleisulfid wurde auf dem Wasserbad eingedampft, von etwas Schwefel abfiltriert

¹⁾ Diese Berichte 35, 2576 [1902].

und weiter eingedampft, erst auf dem Wasserbad und schließlich im Exsiccator. Der Rest war Äpfelsäure und wog 6.12 g, berechnet 7.5 g. Zur Analyse wurde die Säure über Phosphorpentoxyd getrocknet (I). Zwei andere auf ähnliche Weise erhaltene Präparate wurden gleichfalls analysiert (II und III).

I. 0.1488 g Sbst.: 0.1947 g CO₂, 0.0601 g H₂O. — II. 0.1139 g Sbst.: 0.1486 g CO₂, 0.0439 g H₂O. — III. 0.1401 g Sbst.: 0.1838 g CO₂, 0.0551 g H₂O.

C₄H₆O₅ (Äpfelsäure). Ber. C 35.81, H 4.52.
Gef. » 35.69, 35.58, 35.78, » 4.53, 4.32, 4.41.

Die Säure war, wie erwartet, optisch neutral.

β-Oxy-buttersäure aus Crotonsäure.

Auch die Bildung der β-Oxybuttersäure aus der entsprechenden ungesättigten Säure vollzieht sich leicht, wenn man als Zwischenglied die komplexe Mercuriverbindung der Crotonsäure benutzt. Für diese Mercuriverbindung mußte ich früher die beiden Formeln



als möglich ansehen. Aber die Umwandlung der Verbindung in β-Oxybuttersäure zeigt, daß wir jetzt die Wahl zwischen diesen Formeln treffen können, und zwar zugunsten der ersten.

Zur Darstellung löst man 7.02 g Mercuriacetat in 15 ccm heißem Wasser, das mit ein paar Tropfen verdünnter Essigsäure vermischt ist. Die filtrierte Lösung wird mit 2.58 g Crotonsäure versetzt, welche sich beim Erhitzen schnell löst. Die abgekühlte Lösung wird mit 150 ccm Alkohol gefällt; man muß den Alkohol schnell und unter guter Umrührung zugeben, damit der Niederschlag nicht als ein Kleister ausfällt. Nach einiger Zeit wird der Niederschlag abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute nach Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd 4.65 g.

4.5 g des Niederschlages wurden in 20 ccm *n*-Natronlauge gelöst, mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und durch Versetzen mit 22 ccm *n*-Schwefelsäure angesäuert. Das Filtrat vom Mercurisulfid wurde durch Einleiten von Luft vom Schwefelwasserstoff befreit und im Vakuum auf ein geringes Volumen eingeengt. Dann wurde 7-mal mit je 15 ccm Äther geschüttelt, die ätherischen Lösungen auf dem Wasserbad verdampft. Es wurde so ein farbloses, klares Öl erhalten, welches 1.22 g wog. Es krystallisierte nicht beim Stehenlassen, auch nicht beim Impfen mit Crotonsäure, und es entfärbte Bromwasser nicht. Dies zeigte, daß Crotonsäure nicht gebildet war. Durch Destillation einer Lösung des Öles mit 50-prozentiger Schwefelsäure wurde aber ein wässriges Destillat erhalten, aus welchem beim Erkalten (in Eiswasser) Crotonsäure auskrystallisierte. Die Säure wurde durch den Schmelzpunkt (71—72°) und die Fähigkeit, sich mit Brom zu verbinden, identifiziert. Übrigens braucht man nicht die komplexe Mercuriverbindung zu isolieren.

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 Oxsäuren 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 Cumarsins, der Cumarsäure und der Methyläthersalze der Cumarsäure sind in Angriff genommen.

Bei den hier mitgeteilten Untersuchungen bin ich von Hrn. Assistent Johs. 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 Plataäthylthioglykolat, $\text{Pt}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{S.C}_2\text{H}_5)_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$, 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 kry stallisierenden, 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 gehildeten Form mit Sonnenlicht oder mit der Schottischen Uviollampe. Ehe ich auf Bildung und Eigenschaften dieser isomeren

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