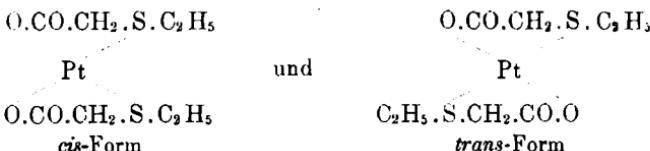


498. Ludwig Ramberg: Über die Konfiguration der beiden isomeren Plato-(äthyl-thioglykolate).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Lund.]

(Eingegangen am 20. November 1913.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, daß das Plato-(äthyl-thioglykolat),  $\text{Pt}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S.C}_2\text{H}_5)_2$ , in zwei isomeren Formen auftritt, von denen die schwach grünliche  $\alpha$ -Form<sup>2)</sup>, welche die größere Löslichkeit und den tieferen Schmelzpunkt besitzt, bei der Reaktion zwischen Kaliumplatinchlorür und Kalium-äthyl-thioglykolat entsteht, während die kanariengelbe, weniger lösliche und höher schmelzende  $\beta$ -Form<sup>3)</sup> bei der Belichtung der wäßrigen Lösung der  $\alpha$ -Form gebildet wird. Als wahrscheinlichen Grund der Isomerie habe ich schon damals Stereoisomerie<sup>4)</sup> im Sinne der beiden Formelbilder



angegeben, ohne aber auf die Verteilung der Formeln auf die beiden Verbindungen einzugehen. Es ist mir jetzt gelungen, die Konfiguration sowohl der beiden Stammsubstanzen, wie auch ihrer zahlreichen Derivate<sup>5)</sup>, wie ich glaube, einwandfrei festzustellen.

Aus einer Lösung von  $\alpha$ -Plato-(äthyl-thioglykolat) in warmer Salzsäure krystallisieren je nach der Konzentration der Salzsäure zwei isomere Dichloro-*bis*-(äthyl-thioglykolato)-platosäuren, deren wichtigste Eigenschaften aus folgender Zusammenstellung hervorgehen:

	$\alpha$ -Form	$\beta$ -Form
	$(\text{HCO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S.C}_2\text{H}_5)_2 \text{Pt Cl}_2$	$(\text{HCO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S.C}_2\text{H}_5)_2 \text{Pt Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
Farbe:	grünelb	goldgelb, mit einem Stich ins Orange
Schmp.:	146—148°	110° (wasserfrei).

Die  $\alpha$ -Form scheidet sich aus 10—12-normaler Salzsäure rein aus, besonders wenn die Temperatur nicht zu hoch ist, während die

<sup>1)</sup> B. 43, 580 [1910]; vergl. auch Z. a. Ch. 50, 440 [1906].

<sup>2)</sup> Früher als »ursprüngliche Form« bezeichnet.

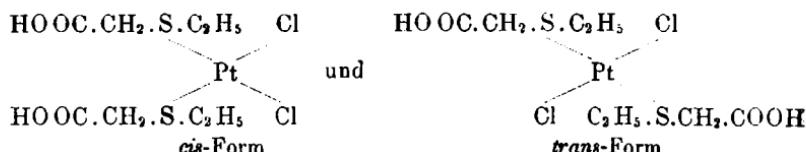
<sup>3)</sup> Früher »Photoform« genannt.

<sup>4)</sup> Über andre Fälle von Stereoisomerie bei inneren Komplexsalzen siehe H. Ley, B. 42, 3894 [1909]; 45, 372 [1912]; L. Tschugajew, C. 1911, I, 871.

<sup>5)</sup> Eine ausführliche Abhandlung wird bald in schwedischer Sprache erscheinen (Kungl. Fysiografiska Sällskapets Handl. N. F. Bd. 25, No. 2, Lund 1914).

$\beta$ -Form am besten aus 4- oder 5-normaler Säure erhalten wird. Voraussetzung ist hierbei, daß die Lösungen vor Keimen der beiden isomeren Säuren sorgfältig geschützt werden. Wenn dagegen Lösungen von 1 g  $\alpha$ -Plato-(äthyl-thioglykolat) in je 10 ccm Salzsäure wechselnder Konzentration (von 1—10-normal) gleichzeitig mit beiden Isomeren geimpft werden, so krystallisiert aus sämtlichen Lösungen ein Gemisch beider Formen, dessen Gehalt an  $\alpha$ -Form jedoch mit der Chlorwasserstoff-Konzentration stetig zunimmt, so daß die 10-normale Salzsäure fast reine  $\alpha$ -Form liefert.

Die Konstitution und Konfiguration der beiden isomeren Säuren entspricht den Formeln



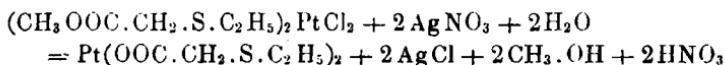
Es läßt sich zeigen, daß die  $\alpha$ -Säure die *cis*-Form, die  $\beta$ -Säure die *trans*-Form repräsentiert (s. u.). Die Konstitution der Säuren wird durch Folgendes bewiesen: Beide Substanzen sind zweibasische Säuren; die durch Esterifizierung mit schwefelsäure-haltigem Methylalkohol gewonnenen Methylester sind mit denjenigen Verbindungen identisch, die bei der Einwirkung von Äthyl-thioglykolsäure-methylester auf Kaliumplatinchlorür entstehen. Hieraus folgt, daß die Methylgruppen in den Estern an Sauerstoff gebunden sind, somit müssen auch in den freien Säuren die »beweglichen« Wasserstoffatome an den Sauerstoff der CO.O-Gruppen gebunden sein. Daß das Chlor am Platin und nicht am Schwefel sitzt, geht mit aller Wahrscheinlichkeit daraus hervor, daß sich eine ganze Reihe ähnlicher Säuren, bezw. Ester darstellen lassen, in welchen Chlor durch andre Anionen ersetzt ist, und daß die Beständigkeit dieser Verbindungen um so größer ist, je ausgesprochener die Fähigkeit der betreffenden Anionen ist mit Platin Komplexe (z. B. der Form  $PtX_4^-$ ) zu bilden.

Mit Silbernitrat-Lösung geschüttelt, gibt die  $\alpha$ -Säure nur  $\alpha$ -Plato-(äthyl-thioglykolat), die  $\beta$ -Säure liefert bei gleicher Behandlung  $\beta$ -Plato-(äthyl-thioglykolat), daneben jedoch auch die  $\alpha$ -Form derselben Verbindung, die aber offenbar durch sekundäre Umlagerung entstanden ist. Hieraus folgt, daß die  $\alpha$ -Formen der Säure und der Stammsubstanz einander konfigurativ entsprechen, dasselbe gilt von der  $\beta$ -Säure und dem  $\beta$ -Plato-(äthyl-thioglykolat). Die  $\alpha$ -Säure reagiert mit Silbernitrat bedeutend schneller als die  $\beta$ -Säure.

Wenn die Dichlorosäuren mit schwefelsäure-haltigem Methylalkohol bei Zimmertemperatur esterifiziert werden, liefert die  $\alpha$ -Säure nur

einen grüngelben, bei 131—132° schmelzenden Ester (» $\alpha$ -Form«), die  $\beta$ -Säure gibt vorwiegend einen orangegelben, bei 75—76° schmelzenden, isomeren Ester (» $\beta$ -Form«), daneben aber auch etwas  $\alpha$ -Ester, und zwar um so mehr, je höher die Reaktionstemperatur ist.

Durch Silbernitrat wird der  $\alpha$ -Ester in wasser-haltiger Aceton- oder Methylalkohol-Lösung in  $\alpha$ -Plato-(äthyl-thioglykolat) verwandelt, indem Verseifung des Esters und innere Salzbildung nach der Bruttoformel



stattfinden<sup>1</sup>). — Der  $\beta$ -Ester gibt bei gleicher Behandlung die  $\beta$ -Form des Plato-(äthyl-thioglykolats), aber nicht rein, sondern mit durch Umlagerung gebildeter  $\alpha$ -Form gemischt. Die Reaktion zwischen  $\beta$ -Ester und Silbernitrat verläuft sehr langsam, die Umsetzung des  $\alpha$ -Esters mit Silbernitrat dagegen schnell.

Der  $\alpha$ -Dichloroester wird von Silberoxalat in Oxalato-*bis*-(äthyl-thioglykolato)-platosäure-methylester,  $(\text{CH}_3\text{O.CO.CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PtC}_2\text{O}_4$ , umgewandelt, während der isomere  $\beta$ -Dichloroester nur in dem Maße zur Reaktion mit Silberoxalat befähigt zu sein scheint, wie er in die  $\alpha$ -Form umgelagert wird. Der Oxalatoester bildet mit Salzsäure fast momentan und quantitativ den  $\alpha$ -Dichloroester zurück.

Da nun der Oxalatoester eine *cis*-Verbindung sein muß<sup>2</sup>), so folgt aus den soeben besprochenen Umsetzungen, daß die oben als  $\alpha$ -Formen bezeichneten Verbindungen zur *cis*-Reihe gehören müssen, und somit auch, daß die  $\beta$ -Formen *trans*-Verbindungen sind.

Dieser Schluß wird von verschiedenen anderen Umständen bestätigt. In erster Linie sei darauf hingewiesen, daß die  $\alpha$ -Dichloroverbindungen mit Silbernitrat schneller reagieren als die isomeren  $\beta$ -Formen. Es ist aber bekannt, daß das Halogen der Plato-ammoniak-Verbindungen in *trans*-Stellung fester gebunden ist, als in *cis*-Stellung. — Ferner sei an die glatte Bildung des  $\alpha$ -Plato-(äthyl-thioglykolats)

<sup>1</sup>) Das erste Beispiel einer derartigen Reaktion dürfte die von Wallin gefundene Umwandlung des Plato-äthylglycin-chlorids in Platoglycin sein (Öfversigt af K. Vet. Akad: s. Föhr. 49, 30, Stockholm 1892). Vergl. ferner S. Tydén, Di-Tiodiglykolato-platosyra, Dissertation, Lund 1911; Hofmann und Bugge, B. 41, 313 [1908]. Analog ist auch die von E. Wedekind und Mitarbeitern untersuchte »Selbstverseifung« der substituierten Ammoniumjodid-essigsäure-mentylester bei der Einwirkung von Silberoxyd, B. 41, 456 [1908]; 42, 2138 [1909]; 45, 1298 [1912].

<sup>2</sup>) Vergl. A. Werner, Neuere Anschauungen, 3. Aufl., S. 346 [1913].

aus verschiedenen Platoammoniak-Verbindungen der *cis*-Reihe erinnert<sup>1)</sup>.

### Experimenteller Teil.

#### 1. $\alpha$ -Dichloro-*bis*-(äthyl-thioglykolato)-platosäure, (HOOC.CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>.

In 10a ccm 10—12-normaler Salzsäure werden a g krystallwasserhaltiges  $\alpha$ -Plato-(äthyl-thioglykolat) aufgelöst, wobei nur so hoch erwärmt wird, als zum Erzielen einer klaren Lösung nötig ist. Die Lösung, welche nach dem Erkalten grüngelb ist, wird bei 15—18° stehen gelassen. Nach einer Woche wird der grüngelbe Krystallkuchen zerdrückt und auf einem gehärteten Filter abgesaugt, aber nicht gewaschen, sondern nur an der Luft getrocknet. Ausbeute etwa 92% der Theorie. Zuweilen enthält die Krystallmasse einige goldgelbe Prismen der isomeren  $\beta$ -Säure, die indessen ohne Schwierigkeit mechanisch entfernt werden können. Die  $\alpha$ -Säure ist in Methylalkohol und Aceton schon in der Kälte ziemlich leicht löslich. Aus der mit Benzol versetzten Acetonlösung werden gut ausgebildete, grüngelbe Prismen erhalten. Von Wasser wird die Säure in Chlorwasserstoff und Monochloro-*bis*-(äthyl-thioglykolato)-platosäure<sup>2)</sup> zersetzt. Schmelzpunkt der Dichlorosäure 146—148° (schnelles Erhitzen).

0.2709 g Sbst.: 0.1045 g Pt. — 0.2410 g Sbst.: 0.1367 g AgCl, 0.2234 g BaSO<sub>4</sub>.

(HOOC.CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> (506.4). Ber. Pt 38.55, Cl 14.00, S 12.67.  
Gef. » 38.58, » 14.03, » 12.73.

2.53 g ( $\frac{1}{200}$  Mol.) der fein gepulverten Säure wurden bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 1.70 g ( $\frac{1}{200}$  Mol.) Silbernitrat in 15 ccm Wasser  $\frac{1}{2}$  Stunde geschüttelt. Dann wurde vom Ungelösten abfiltriert, und das Filtrat mit Sodakristallen fast (aber nicht völlig) neutralisiert. Die Lösung lieferte nach und nach  $\alpha$ -Plato-(äthyl-thioglykolat) (gef. Pt 42.38, H<sub>2</sub>O 5.86, Schmelzpunkt der bei 120° entwässerten Sbst. 189—190°), aber keine Spur der  $\beta$ -Form.

Esterifizierung der Säure. 2.00 g Säure wurden in einem auf Zimmertemperatur abgekühlten Gemisch von 10 ccm Methylalkohol und 0.5 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung bei Zimmertemperatur in anfangs bedeckter, später offener Schale stehen gelassen. Nach 24 Stunden wurde die Krystallmasse abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen. Ausbeute 1.85 g = 88% der Theorie. Das Rohprodukt wurde zweimal umkristallisiert durch Lösen in kaltem Chloroform und Verdünnen der Lösung mit dem zweifachen Volumen Methylalkohol.

<sup>1)</sup> B. 46, 2853 [1913].

<sup>2)</sup> B. 46, 2856 [1913].

Der Ester bildet grüngelbe, gut ausgebildete Tafeln mit rhombischem Umriß. Schmp. 131—132°. In Methylalkohol ist er sehr schwer löslich; die bei 15.4° gesättigte Lösung enthält 1.12 g/Liter = 0.00210 Mol./Liter. Auch in Chloroform ist er, zumal in der Siedehitze, nur mäßig löslich.

0.2951 g Sbst.: 0.1079 g Pt. — 0.2398 g Sbst.: 0.1287 g AgCl, 0.2109 g BaSO<sub>4</sub>.

(CH<sub>3</sub>OOC.CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> (534.4). Ber. Pt 36.53, Cl 13.27, S 12.00.  
Gef. » 36.56, » 13.28, » 12.08.

Das Molekulargewicht des Esters wurde an übersättigten Lösungen in Eisessig kryoskopisch bestimmt, wobei die vom Verfasser früher<sup>1)</sup> beschriebene Methode benutzt wurde. Die Lösungen durften nicht höher als unumgänglich nötig erhitzt werden, und zwar nur einige Sekunden, weil sonst ein beträchtlicher Teil des Esters in die isomere  $\beta$ -Form umgewandelt wurde.

g Eisessig	g Sbst.	Depression	Mol.-Gew.
10.87	0.223	0.145°	552
11.62	0.349	0.21°	558
10.72	0.508	0.32°	578

Das Molekulargewicht steigt somit etwas mit der Konzentration. Lineare Extrapolation aus den beiden ersten Werten auf die Konzentration 0 gibt die Zahl 539, während das berechnete Molekulargewicht 534.4 ist.

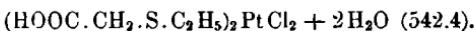
2.67 g (1/200 Mol) des fein gepulverten Methylesters wurden in 125 ccm kochendem Methylalkohol gelöst und die Lösung zur Vermeidung von partieller Umlagerung in die  $\beta$ -Form schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dann wurde eine Lösung von 1.70 g (2/200 Mol) Silbernitrat in 5 ccm Wasser hinzugesetzt. Sogleich erschien ein weißer, milchiger Niederschlag von Chlorsilber, welcher sich bald absetzte. Die Farbe der klaren Lösung war jetzt weniger intensiv und ging mehr ins Grüne. Nach einer Stunde wurde abgesaugt und das Filtrat im Vakuum bei 30° auf etwa 25 ccm konzentriert und in offener Schale stehen gelassen. Am folgenden Tage wurde von einer geringen Menge Chlorsilber abfiltriert und 3 ccm Wasser hinzugegeben. Die Lösung lieferte in einigen Tagen fast farblose Krystalle des  $\alpha$ -Plato-(äthyl-thioglykolats) (2 g, ber. 2.30 g, Schmelzpunkt nach Entwässern 189—190°, gef. Pt 42.31, S 13.81, H<sub>2</sub>O 5.96). Es konnte keine Spur der  $\beta$ -Form unter den Reaktionsprodukten entdeckt werden.

<sup>1)</sup> B. 43, 582 [1910].

2.  $\beta$ -Dichloro-bis-(äthyl-thioglykolato)-platosäure,  
 $(HOOC.CH_2.S.C_2H_5)_2PtCl_2 + 2H_2O$ .

Zur Darstellung werden a g krystallwasser-haltiges  $\alpha$ -Plato-(äthyl-thioglykolat) in 10a ccm heißer 4- oder 5-normaler Salzsäure gelöst. Die nach dem Erkalten goldgelbe Lösung wird zweckmäßig bei 25—30° stehen gelassen (bei tieferer Temperatur krystallisiert zuweilen auch  $\alpha$ -Säure), wobei sie langsam prismatische Krystalle absetzt, deren Farbe goldgelb mit einem Stich ins Orange ist. Nach mehreren Wochen werden die Krystalle abgesaugt, aber nicht gewaschen. Die Säure enthält zwei Moleküle Krystallwasser, sie kann aus heißem Essigäther umkrystallisiert werden, ohne das Krystallwasser zu verlieren. In kaltem Methylalkohol ist sie leicht löslich, gegen Wasser verhält sie sich wie die  $\alpha$ -Form.

0.2822 g Sbst.: 0.1015 g Pt. — 0.2281 g Sbst.: 0.1212 g AgCl, 0.1963 g BaSO<sub>4</sub>. — 1.1108 g Sbst.: 0.0739 g H<sub>2</sub>O (Verlust über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).



Ber. Pt 35.99, Cl 13.08, S 11.83, H<sub>2</sub>O 6.64.

Gef. » 35.97, » 13.14, » 11.82, » 6.65.

Wenn die wasserfreie Säure im zugeschmolzenen Capillarrohre langsam erhitzt wird, schmilzt sie etwas unscharf bei 145—146°. Wird aber das Capillarrohr in ein vorgeheiztes Bad getaucht, so beobachtet man Folgendes:

Badtemperatur 112°: Die Säure schmilzt schnell, erstarrt bald wieder,  
 » 110°: » » » langsam, » » »  
 » 108°: » » » nicht, sintert und wird grünlich.

Der wahre Schmelzpunkt liegt also bei etwa 110°, die geschmolzene Säure wandelt sich aber schnell in die  $\alpha$ -Form um; beim langsamem Erhitzen tritt diese Umwandlung schon unterhalb der Schmelztemperatur ein. Daß das Umwandlungsprodukt wirklich die  $\alpha$ -Form ist, geht daraus hervor, daß es beim Esterifizieren mit schwefelsäure-haltigem Methylalkohol nur den bei 131—132° schmelzenden  $\alpha$ -Methyl-ester liefert. Die nicht erhitzte wasserfreie  $\beta$ -Säure gibt aber, ebenso wie die krystallwasser-haltige, beim Esterifizieren in der gleichen Weise vorwiegend den  $\beta$ -Ester (siehe unten).

2.71 g ( $\frac{1}{200}$  Mol) der fein gepulverten  $\beta$ -Säure wurden bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 1.70 g ( $\frac{1}{200}$  Mol) Silbernitrat in 20 ccm Wasser geschüttelt. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde wurde filtriert. Das Filtrat wurde bald von Chlorsilber getrübt, setzte aber daneben kleine gelbe Krystalle ab. Es wurde mit 1.30 g krystallisierter Soda versetzt und über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tage wurde die Krystallmasse abgesaugt, mit sehr verdünnter Ammoniak-Flüssigkeit

einige Minuten kalt digeriert, dann wiederum abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und in siedendem Wasser gelöst. Die schnell abgekühlte Lösung lieferte kanariengelbe Krystalle von  $\beta$ -Plato-(äthyl-thioglykolat), Schmp. 205—206°, gef. Pt 45.02, S 14.78). Daneben wurde aber auch eine erhebliche Menge der  $\alpha$ -Form gebildet.

Esterifizierung der  $\beta$ -Säure. In einem auf Zimmertemperatur abgekühlten Gemisch von 20 ccm Methylalkohol und 1 g konzentrierter Schwefelsäure wurden 4 g der krystallwasser-haltigen  $\beta$ -Säure ohne Erwärmung aufgelöst, und die Lösung in bedeckter Schale bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach etwa 3 Stunden erschienen orangegelbe Prismen, denen sich später einige grüngelbe Tafeln zugesellten. Nach 10 Stunden wurde die Krystallmasse abgesaugt und die beiden Stoffe durch sorgfältiges Auslesen getrennt. Ausbeute: 3.10 g der orangegelben Prismen, 0.10 g der grüngelben Tafeln. Die Mutterlauge lieferte beim freiwilligen Verdampfen noch 0.15 g der orangefarbene und 0.40 g der grüngelben Verbindung. Gasamtausbeute somit 3.75 g (95 % der Theorie), wovon 3.25 g (87 %) orangegelbe Prismen und 0.50 g (13 %) grüngelbe Tafeln.

Bei einem andren Versuch wurde das Methylalkohol-Schwefelsäure-Gemisch auf 0° abgekühlt, und nach Auflösen der  $\beta$ -Säure wurde das System dauernd auf 0 bis +3° gehalten. Die Gesamtausbeute war in diesem Falle nur 65 % der theoretischen, die grüngelben Krystalle traten aber nur in sehr geringer Menge auf.

Die grüngelben Tafeln schmolzen bei 130—131°, enthielten 36.57 % Pt, 13.35 % Cl und 12.01 % S und waren mit der oben beschriebenen  $\alpha$ -Form des Esters in jeder Hinsicht identisch.

Die Analyse der orangegelben Prismen<sup>1)</sup> zeigte, daß auch diese Substanz ein neutraler Ester der Dichloro-*bis*-(äthyl-thioglykolato)-platosäure ist, und durch kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Eisessig wurde bewiesen, daß die beiden Ester metamer sind.

0.2938 g Sbst.: 0.1076 g Pt. — 0.2052 g Sbst.: 0.1102 g AgCl, 0.1790 g BaSO<sub>4</sub>.

(CH<sub>3</sub>OOC.CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> (534.4). Ber. Pt 36.53, Cl 13.27, S 12.00. Gef. » 36.62, » 13.29, » 11.98.

17.38 g Eisessig.	g Sbst.	Depression	Mol.-Gew.
	0.3291	0.133°	555
	0.5836	0.230°	569
	0.7438	0.291°	574

Durch lineare Extrapolation aus den beiden ersten Werten auf die Konzentration 0 findet man das Mol.-Gew. 537. Theoretischer Wert 534.4.

<sup>1)</sup> Kleine Individuen zeigen eine goldgelbe Farbe, größere Krystalle sind deutlich orangegelb.

Daß die orangegelben Prismen der Methylester der  $\beta$ -Säure sind, geht schon aus den oben beschriebenen Verhältnissen bei der Esterifizierung dieser Säure als wahrscheinlich hervor, sicher bewiesen wird es durch die Umsetzung des orangegelben Esters mit Silbernitrat (siehe unten).

Der reine  $\beta$ -Ester schmilzt beim schnellen Erhitzen bei 75—76°; die Schmelze erstarrt bald wieder (auch bei 75—80°) zu einer grün-gelben, krystallinischen Masse des  $\alpha$ -Esters. In kaltem Chloroform und Aceton ist der  $\beta$ -Ester sehr leicht löslich, auch in Methylalkohol ist er bedeutend leichter löslich als die  $\alpha$ -Form. Die bei 15.4° gesättigte Methylalkohol-Lösung enthält 10.4 g/Liter = 0.0195 Mol/Liter.

Zur Trennung der beiden Ester wird das Gemisch mit wenig kaltem Chloroform digeriert, wodurch die  $\beta$ -Form gelöst wird, während die  $\alpha$ -Form größtenteils zurückbleibt. Die filtrierte Lösung wird mit dem 2—3-fachen Volumen Methylalkohol versetzt und in flacher Schale dem freiwilligen Verdampfen überlassen, wonach die beiden Krystallarten durch Auslesen getrennt werden.

Eine Lösung von 2.67 g ( $1/200$  Mol)  $\beta$ -Ester in 40 ccm kaltem Aceton wurde mit 1.70 g ( $2/200$  Mol) Silbernitrat in 4 ccm Wasser versetzt. Es entstand sogleich ein schwacher, weißer Niederschlag, dessen Menge allmählich zunahm. Nach 20 Stunden wurde filtriert. Der Niederschlag wog nur 0.9 g, während  $1/100$  Mol Silberchlorid 1.44 g entspricht. Das Filtrat wurde mittels Ventilators auf 10 ccm konzentriert, wiederum filtriert, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit 1.20 g krystallisierter Soda versetzt. Nach 4 Tagen wurde die erhaltene, mit Chlorsilber gemischte Krystallmasse abgesaugt (1.93 g), mit verdünnter Ammoniak-Flüssigkeit digeriert und der Rückstand (1.10 g) aus siedendem Wasser umkrystallisiert.

Es wurden kleine, kanariengelbe Prismen erhalten (0.85 g), die bei 204—205° schmolzen und 45.01 % Pt enthielten, somit  $\beta$ -Plato-(äthyl-thioglykolat) waren. Die ursprüngliche Mutterlauge lieferte nach und nach auch Krystalle der  $\alpha$ -Form.

Die Umsetzung des  $\beta$ -Esters mit Silbernitrat wurde auch in methylalkoholischer Lösung mit demselben Ergebnis durchgeführt.

### 3. Methylester der Oxalato-*bis*-(äthyl-thioglykolato)-platosäure, $(\text{CH}_3\text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{PtC}_2\text{O}_4$ .

2.67 g ( $1/200$  Mol) des fein gepulverten  $\alpha$ -Dichloroesters wurden mit 150 ccm Aceton und 1.67 g ( $1.1/200$  Mol) Silberoxalat bei Zimmer-temperatur geschüttelt, bis eine abfiltrierte Probe beim Kochen mit Wasser, Salpetersäure und Silbernitrat klar blieb, was nach 3—4 Tagen der Fall war. Dann wurde filtriert und das Filtrat freiwillig zur Trockne verdampfen gelassen. Der krystallinische Rückstand wurde mit kaltem Chloroform aufgenommen und die filtrierte Lösung mit

dem zweifachen Volumen Methylalkohol versetzt. Diese Lösung lieferte farblose, glänzende Krystalle des Oxalato-*bis*-(äthyl-thioglykolato)-platosäure-methylesters.

0.2306 g Sbst.: 0.2216 g  $\text{CO}_2$ , 0.0772 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2400 g Sbst.: 0.2033 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.2337 g Sbst.: 0.0827 g Pt.

$(\text{CH}_3\text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{PtC}_2\text{O}_4$ . Ber. C 26.11, H 3.66, S 11.63, Pt 35.39.  
(551.5) Gef. » 26.21, » 3.75, » 11.64, » 35.39.

Der Ester ist in kaltem Chloroform ziemlich leicht löslich; Methylalkohol löst bei Zimmertemperatur wenig, beim Kochen bedeutend mehr und ist somit zum Umkristallisieren der Verbindung gut geeignet. Heißes Wasser nimmt beträchtliche Mengen der Substanz auf; wenn die Lösung schnell abgekühlt wird, kristallisiert der Ester unverändert wieder aus, beim längeren Erwärmen der Lösung wird er aber zersetzt. Der reine Oxalatoester schmilzt bei  $156^\circ$ .

Eine methylalkoholische Lösung des Oxalatoesters wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Lösung wurde sogleich grüngelb und setzte grüngelbe, rhombische Tafeln des  $\alpha$ -Dichloro-*bis*-(äthyl-thioglykolato)-platosäure-methylesters ab (Schmp. 131—132°, gef. Pt 36.36, Cl 13.34). Vom  $\beta$ -Dichloroester war aber keine Spur zu sehen; auch die Farbe der Lösung zeigte, daß diese Verbindung nicht gebildet worden war.

---

#### 494. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen. XXVIII: Autooxydationen. VI.

(Eingegangen am 21. November 1913.)

Es ist bekannt, daß bei den Oxydations-Vorgängen der Sauerstoff aktiviert wird, so daß, wenn ein Körper zugegen ist, der für sich nicht autoxydabel ist, er mitoxydiert werden kann. Dieser Vorgang ließe sich erklären durch die Annahme eines intermediären Peroxyds<sup>1)</sup>, welches entweder auf den Körper selbst einwirkt, oder auf andre, die sonst nicht in stande sind, Sauerstoff aufzunehmen.

In der jüngsten Zeit sind interessante Versuche über den gegenseitigen Einfluß organischer Substanzen bei der Autooxydation im

---

<sup>1)</sup> Siehe C. Engler und J. Weißberg, »Kritische Studien über die Vorgänge der Autooxydation«, Braunschweig 1904, und auch die interessante Mitteilung von Fritz Weigert: Über die Aktivierung des Sauerstoffes durch Strahlung. B. 46, 815 [1913].