Werk

Titel: Vergangenheit und Gegenwart der Stereochemie

Autor: Walden, P.

Ort: Berlin

Jahr: 1925

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X_0013|log258

Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

info@digizeitschriften.de

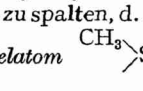
Vergangenheit und Gegenwart der Stereochemie.

Von P. WALDEN, Rostock.

(Fortsetzung.)[1]

III. *Stereochemie der anderen Elemente mit und ohne optische Aktivität.*

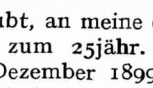
Es sei mir erlaubt, an meine eigenen Worte zu erinnern, die ich zum 25jähr. Geburtsfest der Stereochemie im Dezember 1899 schrieb (Naturwissenschaftl. Rundschau **15**, Nr. 12—16. 1900): „Die Stereochemie des Kohlenstoffs und Stickstoffs muß zu einer *Stereochemie der chemischen Elemente* erweitert werden ... Daß auf dem Boden der *anorganischen* Chemie auch für die Stereochemie eine große Zukunft zu erwarten sein dürfte, erweisen schon die gegenwärtigen Forschungsergebnisse eines A. WERNER (Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**—**22**. [1899]), an den komplexen Ammoniaksalzen des Platins, Kobalts und Chroms (wobei cis- und trans-Isomerie nachgewiesen werden konnte) ... WERNER hat den ersten Schritt getan, sollte nun nicht auch die *Aktivierung* dieser rein anorganischen Stereoisomeren gelingen? Was am Platin, Chrom und Kobalt verwirklicht worden, ist doch für andere Elemente wahrscheinlich." Daß diese meine Vorhersagungen vom Jahre 1899 inzwischen durch ALFRED WERNER 1911 so glänzend verwirklicht worden sind, ist allbekannt. Ohne Anspruch meinerseits zu den Chemikern mit dem „zweiten Gesicht" gerechnet zu werden, muß ich aber noch meine weiteren Prognosen aus dem Jahre 1899 anführen, insofern ich damals auch die Stereochemie und optische Aktivität der Verbindungen des Schwefelatoms als aussichtsvoll hinstellte, sowie die Verbindungen des Siliciums, des Phosphors, Arsens und Antimons als geeignete Analoga des C-Atoms, bzw. des fünfwertigen N-Atoms proklamierte.

Denn schon im *nächsten Jahre* (1900) *gelang es* POPE und PEACHEY (Journ. of the Lond. chem. soc. **77**, 1072. 1900) unter Zuhilfenahme von d-Camphersulfosäure, bzw. d-Bromcamphersulfosäure das *Methyläthylthetin* in die optisch-aktiven Komponenten zu spalten, d. h. das *vierwertige asymmetrische Schwefelatom*  zu aktivieren,

und zwar besaß hier das aktive *Ion* die Molrotation

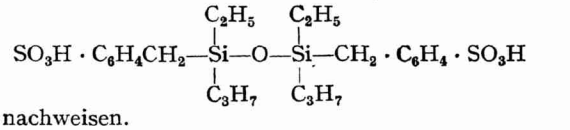
$$[M]_D = +16{,}7^\circ \text{ bis } +15{,}0^\circ .$$

Beachtenswert ist hier die relativ zum S-Atom einfache Konstitution. SMILES (Journ. of the Lond. chem. soc. **77**, 1174. 1900), sowie POPE und NEVILLE (Journ. of the Lond. chem. soc. **81**, 1552. 1902) fanden ein weiteres optisch-aktives Schwefel*kation* in dem Methyläthylphenacyl-sulfin $(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5COCH_2\ldots.)S^{\pm}_{\rightarrow}$.

Weiter wiesen POPE und NEVILLE (Journ. of the Lond. chem. soc. **81**, 1552. 1902) auch die *tetraedrische Anordnung des asymmetrischen vierwertigen Selenatoms* nach, indem sie mittels der d-Bromcamphersulfosäure Phenylmethyl*selenetin*  als rechts- und linksdrehendes Kation darstellten.

Wiederum waren es POPE und PEACHEY (Proc. chem. soc. **16**, 42 u. 116. 1900), welche durch Spaltung der Camphersulfosäure-Salze von *Methyläthyl-n-propylzinn* $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)Sn\rightarrow$ das asymmetrische (rechtsdrehende) vierwertige *Zinnatom* entdeckten, und zwar wie in den vorigen Fällen in Form des *Ions*.

Daß das vierwertige *Silicium*atom ebenfalls optisch-aktive Verbindungen liefert, konnte nach mühevollen Versuchen KIPPING (Journ. of the Lond., chem. soc. **91**, 209. 1907; s. a. **93**, 457. 1908; **95**, 69, 408. 1909), an der Verbindung (Disulfosäure)



nachweisen.

Somit waren in schneller Aufeinanderfolge dem asymmetrischen vierwertigen C-Atom als Prototyp auch die vierwertigen asymmetrischen Elemente *Si, Sn, S und Se* beigesellt worden, also auch hier war die *tetraedrische* Anordnung nahezu sichergestellt. Eine „Stereochemie der chemischen Elemente" war tatsächlich im Anmarsch. — Einige Bemerkungen möchte ich mir noch gestatten. Trotz der großen Ähnlichkeit dieser *vier*wertigen asymmetrischen Elemente mit dem asymmetrischen C-Atom besteht doch ein augenfälliger Unterschied. Vom asymmetrischen C-Atom kennen wir nur Verbindungen, in denen die vier Valenzorte mit den verschiedenen Radikalen gesättigt sind. Vom asymmetrischen Schwefel-, Selen- und Zinnatom sind aber die optisch-aktiven Atome in *chemisch-ungesättigter* Form, also *dreiwertig*[1]) mit einer

[1]) I. J. H. VAN'T HOFF-LE BEL Lehre vom Kohlenstofftetraëder. Klassische Stereochemie. S. 304. II. Stereochemie der Stickstoffverbindungen (seit 1890). S. 308.

[1]) Einen Ausweg bietet die WERNERsche koordinative Formulierung der Sulfonium- und ähnlicher Salze, wenn man annimmt, daß bei der Ionenspaltung die Stelle des abdissoziierten Anions (Elektrons) durch Molekeln des Lösungsmittels So besetzt wird, also z. B.

$$[R_1R_2R_3S \cdot J] \xrightarrow{\text{Solvens So}} [R_1R_2R_3S \cdot So]^+ + J^- .$$

Da nun z. B. die Trialkylsulfoniumjodide in Alkoholen, ebenso aber auch in Ketonen, NH_3, SO_2, SO_2Cl_2, $AsCl_3$ u. a. stark disoziiert sind, so müßte angenommen werden, daß alle genannten Solventien sich einlagern und die Vierwertigkeit, also die tetraedrische Konfiguration des S-Atoms wiederherstellen. Immerhin bliebe auch hierbei noch die Frage offen, warum und wie während der Ersatzreaktion des Halogens durch das Solvens die Aktivität erhalten bleibt, wo Racemisation eintreten sollte? Wie wäre aber die Konstitution der Salze im *geschmolzenen Zustande*, etwa vom Standpunkte einer totalen Ionendissoziation, zu denken? Eine Einlagerung von Fremdmolekeln des Solvens ist hier ausgeschlossen.

freien Valenz, als *Kationen* unter *Verlust* eines Valenzelektrons, erhalten worden. Demnach liegt der Fall hier ganz anders als bei den homöopolaren (nichtionisierten) asymmetrischen Verbindungen des C-Atoms. Weiter ist zu bedauern, daß die *Zahl und Art* der aktivierten Stoffe jedes dieser Elemente so bescheiden klein geblieben ist, trotzdem seither ein Vierteljahrhundert verflossen ist. Eine Analogie *dieser* asymmetrischen Atome mit dem C-Atom setzt auch die Existenz von *geometrisch* isomeren Verbindungen — unter der Annahme von *Doppel*bindungen zwischen je zwei gleichen Atomen im Sinne einer Fumar-Maleinsäure-Isomerie — voraus oder auch beim Ersatz der einen Atomart durch eine andere im Sinne der Formel $\overset{R_1}{\underset{R_2}{\rangle}}M:M\overset{R_1}{\underset{R_2}{\langle}}$, worin M = S, Se, Sn, Si, bzw. C sein kann. Sollten alle diese Fragen sowie die stereochemische Untersuchung der anderen Elemente (III., IV., V. und VI. Gruppe) des periodischen Systems nicht ernster Beachtung wert sein? Gilt nicht auch hier das alte Wort vom Suchen und Finden?

An dem S-Atom scheinen die Verhältnisse noch eine ausführliche Untersuchung anzubahnen

Die *Trithiomethylenderivate* $(R_1R_2CS)_3$ werden in Analogie mit den heterocyclischen Ringgebilden räumlich gedeutet; die Entdecker derselben, BAUMANN und FROMM (1891), fanden 2 isomere Formen, was der cis- und trans-Konfiguration entsprechen würde. Neuerdings haben aber MANN und W. J. POPE (Journ. of the Lond. chem. soc. **123**, 1178. 1923) sowie HINSBERG (Journ. f. prakt. Chem. (2), **88**, 53, 800; **89**, 547) noch ein drittes (überzähliges) Isomeres erhalten (vgl. dagegen E. FROMM und C. SCHULTIS bzw. SOFFNER, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 937. 1923; **57**, 371. 1924 sowie HINSBERG, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 1850. 1923; **57**, 417, 836. 1924).

Optisch-aktiver fünfwertiger Phosphor.

Die zahlreichen stereochemischen Formen des drei- und fünfwertigen Stickstoffs finden auffallenderweise bei seinen nächsten Homologen im periodischen System der Elemente, nämlich bei den Elementen Phosphor, Arsen und Antimon, wenig Analogie. Am nächsten steht — nach den *bisherigen* Untersuchungen — noch das Phosphoratom dem N-Atom, insofern nur ein fünfwertiges Phosphoratom der Überführung in optische Isomere zugänglich gemacht werden konnte. Versuche zur Aktivierung von *Arsen*verbindung sind bisher erfolglos geblieben.

Die Darstellung optisch-aktiver Phosphorverbindungen gelang KIPPING[1]) dadurch, daß er asymmetrisch-substituierte Phosphorsäuren, z. B. Phenyl-β-naphthylphosphorsäure $(C_6H_5O)(C_{10}H_7O)(HO)PO$ durch aktive Basen, spalten konnte. MEISENHEIMER[1]) und LICHTENSTADT gingen ihrerseits von den Phosphinoxyden $(R_1R_2R_3)PO$ aus, und erhielten (in analoger Weise wie bei den Aminoxyden) eine optische Spaltung. So lieferte Methylphenyl-äthyl-phosphinoxyd $(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)P{:}O$ ein rechtsdrehendes Isomeres, dessen *Ion* die Molarrotation $[M]_D = +48°$ in Wasser oder $-57°$ des freien Oxyds in Benzol besaß[2]).

Tellur; geometrisch-isomere Telluroniumverbindungen.

R. H. VERNON (Journ. of the Lond. chem. soc. **117**, 86,889. 1920; **119**, 105, 687. 1921) hat an den Dimethyltelluroniumverbindungen $(CH_3)_2Te(X)_2$ *zwei* isomere Basen $(CH_3)_2Te(OH)_2$ und *zwei* verschieden (rot und schwarz) gefärbte Jodide $(CH_3)_2Te(J)_2$ entdeckt. Als wahrscheinliche Deutung nimmt der Autor cis-trans-Isomerie an [?W][3]).

Das wissenschaftliche Interesse für organische Tellurverbindungen wird auch bezeugt durch die Darstellung geometrisch isomerer cyclischer Dioxime mit zweiwertigem Tellurartom im sechsgliedrigen Ring (G. T. MORGAN und DREW, Journ. of the Lond. chem. soc. **125**, 1601. 1924).

Stereochemie des Bors; optisch-aktives (koordinativ vierwertiges) Boratom.

Neuerdings sind durch J. BÖESEKEN und J. MEULENHOFF (Proc. Ac. Sci. Amsterd. **27**, 174. 1924) vielversprechende Tatsachen entdeckt worden, die unsere bisherigen Ansichten über die Valenz und Stellung des Bors revolutionieren können. Diesen Forschern ist es gelungen, die (optisch-inaktive) *Borylsalicylsäure* in zwei optisch-aktive (Spiegelbild-)Isomere mittels des Strychninsalzes zu spalten[4]). Zur Frage der räumlichen Konfiguration dieser Verbindungen hat sich J. MEISENHEIMER (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 1749. 1924) geäußert[5]).

Ziehen wir nun das Fazit des bisher Dargelegten, so ergibt sich, daß bisher für folgende Elemente die stereochemischen Funktionen mehr oder weniger genau festgelegt worden sind, indem sowohl optische Isomerie als auch geometrische Isomerie nachgewiesen worden ist:

---

[1]) F. S. KIPPING, Journ. of the chem. soc. (London) **99**, 626. 1911.

[1]) MEISENHEIMER und LICHTENSTADT, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 356. 1911.

[2]) Es sei hervorgehoben, daß beide Aktivierungsversuche zu zwei *verschiedenen* Typen des optisch-aktiven 5-wertigen Phosphoratoms führen.

[3]) Die schwarze Farbe des β-Dijodids erinnert an die Färbungen der Polyjodide; wie sind die elektrochemischen Verhältnisse beider Jodide?

[4]) Schon vorher hatte P. H. HERMANS (ib. **26**, Nr. 1 und 2, 1922) beim Studium derartiger Borylkomplexverbindungen die Fünfwertigkeit des Boratoms angenommen und die Aktivierung desselben erstmalig diskutiert.

[5]) S. a. A. ROSENHEIM, ib. 1341, 1828 (1924). Nach LEUCHS, HERMANS u. ROSENHEIM dürfte es sich hier um eine den Spiranen ähnliche Molekular-Asymmetrie (s. o.) handeln.

Tetraedr. Anordnung des optisch-aktiven Komplexes:

Gruppe des period. Systems:	III	IV	V	VI
Bezeichnung des Elementes \	B	C opt.	N *(opt., geom.)*	S opt.
beobachtete Isomerien /	opt.	C geom.	P (opt.)	Se opt.
		Si opt.		Te geom.
		Sn opt.		

Die bisher mit den tabellierten (9) Elementen verwirklichten räumlichen Isomerien beziehen sich auf *organische* Verbindungen. Sollten nicht unter den *anorganischen* Verbindungen Fälle von Stereoisomerie, insbesondere von geometrischer, vorkommen oder realisierbar sein? Und ist in den Elementengruppen III bis VI die Zahl der für stereoisomere Verbindungen geeigneten Elemente nur auf die tabellierten beschränkt?

IV. *Stereochemie anorganischer Komplexverbindungen* (A. WERNER).

Einen besonderen Abschnitt der Stereochemie bilden die anorganischen Metallkomplexverbindungen. Dieser Abschnitt ist die glänzende Neuschöpfung *eines einzigen* Forschers, der in genialer Konzeption mit bewundernswerter Folgerichtigkeit seine Anschauungen immer weiter entwickelt und zugleich durch *die eigenen Experimente* der Prüfung und Bestätigung zugeführt hat. Die *langvermißte Brücke zwischen der organischen und anorganischen Chemie* ist geschlagen, der oft hervorgehobene Unterschied zwischen beiden ist beseitigt worden. Dem *Zweigestirn J. H. van 't Hoff-Le Bel muß als Ebenbürtiger und Mitschöpfer auch Alfr. Werner beigesellt werden.*

Den Ausgangspunkt für die Wernersche stereochemische Theorie bildet seine Koordinationstheorie der anorganischen Molekülverbindungen. *Das häufige Vorkommen der Koordinationszahl 6 für die Zentralatome* legt den Gedanken einer *räumlichen* Gruppierung um dieses Zentrum nahe. Als diejenige Raumgruppierung, die der Natur und Zahl der tatsächlich auftretenden Isomeren entsprach, z. B. beim Komplex $\left[Me\begin{matrix}A_2\\B_4\end{matrix}\right]$ waren es zwei, ergab sich dann die *oktaedrische Atomgruppierung*[1]). Dieser entsprachen dann die Ergebnisse der weiteren experimentellen Durchforschung. Folgende Raumsymbole zeigen die Konfiguration dieser Isomeren; die in benachbarter Stellung befindlichen beiden Gruppen A in der Verbindung $\left[Me\begin{matrix}A_2\\B_4\end{matrix}\right]$ werden *in Analogie mit den geometrischen Kohlenstoffverbindungen* als in *cis-Stellung, die in Diagonalstellung dagegen als in trans-Stellung* befindlich bezeichnet (s. Fig. 3).

[1]) Wir beschränken uns auf eine möglichst gedrängte Skizzierung, da A. WERNERS klassisches Buch: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1913. 3. Aufl., allbekannt ist; das Werk des Meisters ist von seinem würdigen Interpreten P. PFEIFFER bis auf die Neuzeit fortgeführt und 1923 in neuer (5.) Auflage herausgegeben worden.

Die Existenz der *geometrischen Isomerie* führt nun ihrerseits zur Forderung einer *Spiegelbildisomerie, und zwar muß die cis-Form* durch Spaltung in optische Antipoden zerlegt werden können. Gelang dieses, dann war weiterhin bewiesen, daß auch bei anorganischen Molekeln Siegelbild- oder optische Isomerie möglich ist, und zwar *ohne ein asymmetrisches* Zentralatom. Die Spaltung des Typus $[Me\,en_3]X_3$ zeigt dann eine solche optische Isomerie, die nur *auf Grund der räumlichen Lagerung der Atomgruppen auftritt* (Molekülasymmetrie II nach WERNER).

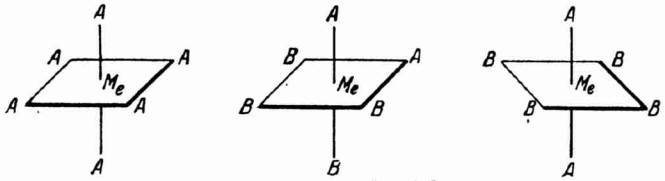


Fig. 3 Geometrische Isomerie.

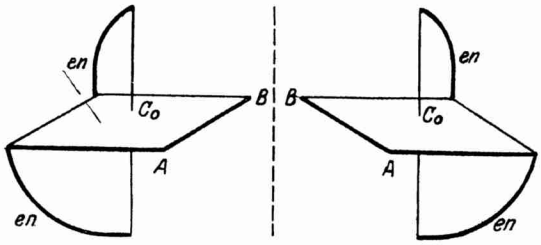


Fig. 4. Spiegelbild-Isomerie.

Chronologisch geordnet, vollzog sich die Entwicklung der Wernerschen Lehre in folgenden Etappen:

1899—1901: Erste Mitteilungen über *stereoisomere* Kobaltverbindungen (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 1705. 1901; vgl. auch Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 1720, 1733, 1739. 1901.

1911: Erste *Spaltung* der (cis-Violeo-Form) des 1,2-Chloro-ammin-diäthylen-diamin-kobaltisalzes (s. Fig. 4; *en* = Aethylendiamin)

$$\left[\begin{matrix}Cl\\NH_3\end{matrix}Co\,en_2\right]X_2 \quad \text{bzw.} \quad \left[\begin{matrix}A\\B\end{matrix}Co\,en_2\right]\cdot X_2\,.$$

in optisch-aktive Isomere mit Hilfe der Bromcamphersulfonate (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 1887. 1911).

Weitere Beweise für das asymmetrische Kobaltatom (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 2445, 3272, 3279; **45**, 121. 1912): Spaltung des Typus mit *zwei gleichen* Resten (Molekülasymmetrie): $\left[\begin{matrix}A\\A\end{matrix}Co\,en_2\right]\ldots$

1911: Die Entdeckung der Spiegelbildisomerie bei *Chrom*verbindungen (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **44**, 3132. 1911) vom Typus: $\left[\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}Cr\,en_2\right]-X\,.$

1912: Spaltung des Typus $[Co(en)_3]\ldots X_3$ mit *drei gleichen koordinativ* zweiwertigen Gruppen

am Zentralatom (A. WERNER, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 121. 1912). Mit Hilfe der Tartrate wurden Triäthylendiamin-kobaltichlorid und -bromid aktiviert, die Molarrotation war $[M]_D = \pm 552$ bis 602°.

Hierdurch wurde der Beweis erbracht, daß zur *Erzeugung der optischen Aktivität eine Verschiedenheit der um das Zentralatom gelagerten Gruppen nicht notwendig ist, sondern daß der räumlich unsymmetrische Aufbau der Molekel hierfür genügt.*

1912: Spaltung komplexer Metallverbindungen mit *stickstofffreien Anionen:* $[Cr(C_2O_4)_3]'''K_3$; das d-Kaliumsalz in wässeriger Lösung drehte $[\alpha]_D = +1300°$ (A. WERNER, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 3061. 1912).

1912: Optische Spaltung von *Eisen*verbindungen (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 433. 1912), Typus: $[Fe\ Dipyr._3]X_2$.

1912: Spaltung der *Rhodium*verbindungen (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 1228. 1912; **47**, 1954. 1914). Typus: $[Rh\ en_3]Cl_3$.

1914: *Erste Spaltung kohlenstofffreier* Metallkomplexe:

Seine Mitteilung über diese erste, vor nunmehr 10 Jahren vollzogene Spaltung eines *kohlenstofffreien* Kobaltamminsalzes leitete A. WERNER mit folgenden Worten ein: „... *Der Nachweis, daß die Moleküle optisch-aktiver Verbindungen nicht unbedingt kohlenstoffhaltig sein müssen, ist von Bedeutung, weil dadurch der zwischen Kohlenstoffverbindungen und rein anorganischen Verbindungen noch bestehende Unterschied verschwindet*" (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 3087. Nov. 1914). Das aus dem Brom-Camphersulfonat erhaltene *l-Hexolbromid* $\{Co(OH)_6[Co(NH_3)_4]_3\}Br_6 + 8\,H_2O$ unterliegt sehr leicht einer Racemisation (z. T. wohl infolge von Hydrolyse und Ionenspaltung?). Es besitzt eine ausgesprochene anomale Rotationsdispersion; in 50proz. Aceton hat eine $^1/_{20}$proz. Lösung folgende Molardrehungen:

$$\text{Wellenlänge } \lambda = 675 \rightarrow 643{,}5 \rightarrow 617{,}5 \rightarrow \rightarrow 607{,}5 \rightarrow 560 \rightarrow 516{,}5 \rightarrow 495 \rightarrow 478$$

$$[M]_\lambda = -7088° - 22218° \mp 0° + 13585° + + 47038° + 26047° \pm 0° - 9077°.$$

($[M]_\lambda$ ist bei WERNER nach der Gleichung $[M] = \frac{[\alpha] \cdot M}{100}$ berechnet worden, wo M = Molargewicht).

1917: Spaltung von *Platin*verbindungen (Vierteljahrsschr. d. Züricher Naturf.-Ges. **62**, S. 553).

1917: Neue Isomerieart bei Kobaltverbindungen und Verbindungen mit asymmetrischem Kobalt und Kohlenstoff (Helv. chim. Acta **1**, 5. 1917). Besonders verwickelt wird der Typus $\left[(O_2N)_2Co\begin{matrix}en\\pn\end{matrix}\right]X$, wo pn aktives Propylendiamin ist. Es treten hierbei neue Isomerieerscheinungen auf: cis- (oder Flavo-) Form $\left[\begin{matrix}1\,O_2N\\2\,O_2N\end{matrix}Co\begin{matrix}en\\pn\end{matrix}\right]X$ und trans- (oder Croceo-)Form $\left[\begin{matrix}1\,O_2N\\6\,O_2N\end{matrix}Co\begin{matrix}en\\pn\end{matrix}\right]X$. Da die trans-Form das Propylendiamin sowohl in d- als auch in der l-Form enthalten kann, ergeben sich *zwei* optisch-aktive Croceo-Reihen. Auch die cis-Verbindung muß je nach der Stellung der Methylgruppe des Propylendiamins im komplexen Radikal in zwei Reihen bestehen, α-Flavo- und β-Flavoreihe; da auch hier sowohl d- als auch l-Propylendiamin am Aufbau beteiligt sein können, so entstehen in jeder Reihe zwei Isomere, — dazu kommt noch, daß jede Flavoreihe in bezug auf das Co-Atom in zwei Spiegelbildformen auftreten kann. Es sind also *8 optisch-isomere Flavoreihen.* Dazu kommen noch die vollständig racemischen und partiell racemischen Verbindungen!

1920: Optisch-aktive *Iridium*verbindungen der Dinitro-diäthylendiaminreihe $[(NO_2)_2Ir\ en_2]X$ und der Triäthylendiaminiridinreihe $[Ir\ en_3]X_3$ haben A. WERNER und AL. P. SMIRNOW (Helv. chim. Acta **3**, 472. 1920) synthetisiert. Die spez. Drehungen sind relativ klein, und zwar liegen sie in allen Reihen unterhalb $\pm 100°$.

Stereoisomere Komplexverbindungen des *Rutheniums* sind neuerdings von R. CHARONNAT (Cpt. rend. **178**, 1279, 1423. 1924) dargestellt worden. Die spaltbare cis-Verbindung $[Ru(C_2O_4)_3]K_3$ racemisierte sich sogleich; dagegen lieferte Kalium-Rutheno-nitroso-pyridino-dioxalat $[Ru(NO)C_5H_5N(C_2O_4)_2]K$ bei der Spaltung durch Chinin ein stabiles Rechts- und Linkssalz. Ammonsalz: $[\alpha]_D = \pm 425°$.

WERNER (Liebigs Ann. d. Chem. **386**, 26, 81. 1911) hat die Möglichkeit von Komplexen mit einer über 6 hinausgehenden Atomzahl im Ring verneint. J. C. DUFF (Journ. of the Lond. chem. soc. **119**, 385 u. 1982. 1921) erhöhte die Zahl der Ringglieder auf 7, indem er zweibasische Fettsäuren einführte. PRICE und BRAZIER (Journ. of the Lond. chem. soc. **107**, 1367. 1915) hatten die Zahl der Ringglieder auf 8 bringen können, indem sie ein S-Atom mit Hilfe von Sulfonyldiessigsäure einverleibten. PRICE und DUFF (Journ. of the Lond. chem. soc. **117**, 1072. 1920) hatten mit Sulfoessigsäure Co-Komplexverbindungen synthetisiert, DUFF (Journ. of the Lond. chem. soc. **119**, 1982. 1921) verwandte den Benzyl-sulfo-essigsäurerest und erhielt einen siebengliedrigen Ring und einen Benzolring als Anhang, und mit Hilfe von Homophthalsäure gelangte er zu einem Komplex, der 8 Atome im Ring enthielt, z. B.:

$$\left[C_6H_4\begin{matrix}CH_2 \cdot CO \cdot O\\CO \cdot O\end{matrix}Co\ en_2\right]X,$$

cis-Homophthalat-di-äthylendiamin-kobaltisalz[1]).

Mutarotation (? W.). Die optisch-aktiven Salze der Chlornitroserie $\left[\begin{matrix}Cl\\NO_2\end{matrix}Co\ en_2\right]X$ (A. WERNER, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 3276. 1912) weisen beim Stehenlassen der Lösungen eine schnelle Zunahme der Drehung bis zu einem Maximum auf; alsdann setzt aber eine Abnahme der Drehung ein, um

[1]) S. a. G. T. MORGAN und SMITH, Journ. chem. Soc. **125**, 1996 (1924).

nach etwa 2 Tagen auf Null zu sinken. Das Mutarotationsphänomen hier ist aber von komplizierter Art, indem es nicht reversibel ist. Die erste Phase (*Ansteigen* zum Maximum) entspricht nämlich einer Hydratation, indem als Umwandlungsprodukt das Nitro-aquosalz $\left[\begin{matrix}NO_2\\H_2O\end{matrix}\text{Co en}_2\right]X_2$ isoliert werden konnte. Die zweite Phase (Rückgang der Drehung auf Null) stellt einen Autoracemisationsvorgang dar.

Autoracemisierung. Die optisch-aktiven Metallkomplexe zeigen in ausgedehntem Maße die Erscheinung der Autoracemisierung. Sie findet sich bei fast allen Komplextypen bzw. zeigt bei gewöhnlicher Temperatur alle Abstufungen.

Aktive Tri-α-dipyridyl-*ferro*salze $[(Dipyr)_3Fe]X_2$ unterliegen bei $t = 15-19°$ in wässeriger Lösung der Autoracemisierung innerhalb weniger Stunden (A. WERNER, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 433. 1912). Auffallend ist es, daß sogar das die Spaltung bewirkende Tartrat sich schnell racemisiert; das Jodid wird schneller inaktiv als das Bromid. Andererseits sind z. B. die aktiven Triäthylendiamin-*kobalti*salze $[Co\ en_3]X_3$ außerordentlich beständig, indem man ihre Lösungen mit konzentrierter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure eindampfen kann, ohne daß das Drehungsvermögen eine Einbuße erleidet (A. WERNER, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 124. 1912).

Äußerst beständig sind die aktiven Salze $\left[\begin{matrix}Cl\\NH_3\end{matrix}\text{Co en}_2\right]X_2$ und $\left[\begin{matrix}Br\\NH_3\end{matrix}\text{Co en}_2\right]X_2$ (Ber. d. dtsch. Chem. Ges. **44**, 1887. 1912), ferner die Flavoreihe $\left[\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\text{Co en}_2\right]X$, hierbei stieg die spez. Drehung in der Reihenfolge:

Jodid < Nitrat < Bromid < Chlorid; Sulfat

$[\alpha]_D = \pm 35° < \pm 41{,}5° < 44° < 50° \quad 45°$

(Ber. d. dtsch. chem. Ges. **44**, S. 2445):

Chlornitroreihe (ib. **44**, 3272. 1912), s. o.: $[\alpha]_D = -21{,}5°$

Dinitroreihe . . . . . $[\alpha]_D = -50°$

Nitro-isorhodanatoreihe . . . . . $[\alpha]_D = -84°$

$$\left[\begin{matrix}Cl(NO_2,\ SCN)\\NO_2\end{matrix}\text{Co en}_2\right]Cl.$$

1,2 - Dichloro - diäthylendiamin - kobaltsalze (A. WERNER, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 3279. 1912)

$\left[\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\text{Co en}_2\right]X$ gehen in wässeriger Lösung leicht in Chloroaquo- und Diaquosalze über, dabei nimmt die Drehung schnell ab und wird nach 3–24 Stunden Null (*Autoracemisierung*).

Reihenfolge der Drehungsgrößen:

	Nitrat	< Bromid	< Chlorid	Sulfat	< Dithionat
$[\alpha]$ =	−164°	−176°	−200°	−182°	−164°
$[M]$ =	−511°	−581°	−607°	−540,5°	−556°

Bei den Komplexkobaltisalzen mit β-Ketonresten fanden A. WERNER, J. E. SCHWYZER und W. KARRER (Helv. chim. Acta **4**, 113. 1921), daß die Racemisierung in *alkoholischen* Lösungen nicht eintritt, wenngleich in wässerigen Lösungen Inaktivierung erfolgt. Auffallend war auch die Autoracemisierung der reinen Propionylacetonatosalze beim Stehenlassen in fester Form (Abnahme der Drehung in 4 Monaten um etwa 15%. Vielleicht photochemische Isomerisation?). Die Acetylacetonatodiäthylendiaminkobaltisalze zeigten die folgende Reihenfolge in den Drehungsgrößen:

	Jodid	Chlorid	Bromid	Rhodanid	Perchlorat	Nitrat
$[\alpha]_D$ =	± 400°	543° (550°)	±460°	±533°	±543°	±550°
$[M]_D$ =	±2204°	2107° (2134°)	2102°	2107°	2107°	2217°

Um die Prüfung und Ausdehnung der Wernerschen Lehre hat sich besonders L. TSCHUGAEFF verdient gemacht. Die Platinmetalle als Zentralatome und organische Sulfide, Thioäther u. a. als komplexe Reste sind von ihm eingehend untersucht worden. (Vgl. noch die letzten, nach seinem Tode veröffentlichten Arbeiten, Zeitschr. f. anorg. Chem. **135**, 143, 153, 385, 392. 1924.)

Optisch-aktive Komplexsalze des vierwertigen *Platins* vom Typus $[Pt(en_2)]X_4$ hat unlängst auch F. M. JAEGER untersucht (Zeitschr. f. Krystallogr. **58**, 172. 1923).

In besonders eingehender Weise hat F. M. JAEGER das Gebiet dieser *spaltbaren* Metallkomplexsalze erforscht (Verh. Kon. Akad. v. wetensch., Amsterdam **17**, **18**, **19**, **20**. 1917; **21**. 1918): dreiwertige *Rhodium-*, *Ferri-*, *Kobalti-*, *Iridium-*, *Chromi*verbindungen.

Hinsichtlich der absoluten Werte der Drehung zeigt er, daß sowohl das Zentralmetallatom als auch die um dasselbe gruppierten Substituenten von ausschlaggebender Bedeutung sind. So haben Rhodium- und Chromsalze von gleicher Zusammensetzung nahezu die gleiche Rotation, Malonate kleiner als Oxalate. Die absoluten Werte der Molarrotation variieren je nach der Lichtart von − bzw. ±0° bis zu +28 000°, die Rotationsdispersion ist immer anomal.

(JAEGER berechnet die Molarrotation[1]) nach der Formel $[M] = \frac{\alpha \cdot V}{l}$, worin V das Volum der Lösung in Kubikzentimetern, enthaltend 1 Mol, und l die Rohrlänge in Zentimetern (= 20) bedeutet. Dieserart werden seine Zahlenwerte für die Molarrotation zehnmal größer als diejenigen von WERNER.)

Für die *Metallkomplexsalze* ist *röntgenographisch* durch SCHERRER und STOLL (Zeitschr. f. anorg. Chem. **121**, 319. 1922), durch DICKINSON (Journ. of the Americ. chem. soc. **44**, 276, 2404. 1922) u. a. für die Komplexsalze vom Typus $K_2[PtCl_6]$ bzw. $[PdBr_6]Rb_2$ bzw. $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ ein gleichartiger Bau in Krystallform festgestellt worden; *die NH_3-Molekeln, ebenso wie die Halogenatome befinden sich an den Ecken eines Oktaeders, das das Zentralatom umlagert. Diese Tatsache stellt eine glänzende Bestätigung der chemischen Formulierung Werners dar.*

N. V. SIDGWICK (Journ. of the Lond. chem.

[1]) Vgl. z. B. Rec. Trav. chim. P.-B. **38**, 202.