

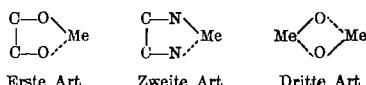
## Die Aufbauprinzipien der inneren Komplexsalze<sup>\*)</sup>

Von Prof. Dr. PAUL PFEIFFER, Chemisches Institut der Universität Bonn

### Einleitung.

Unter den geradezu zahllosen Komplexverbindungen, die wir schon heute kennen, zeichnen sich die ringförmig gebauten, die komplexocyclischen Verbindungen, durch besonders große Stabilität aus. Wir unterscheiden solche erster, zweiter und dritter Art, zu denen noch einige weniger untersuchte Verbindungen spezieller Art kommen.

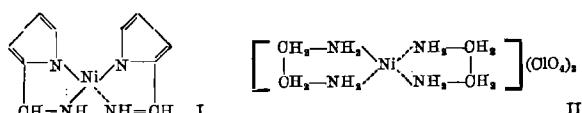
Bei den Verbindungen erster Art ist am Aufbau des Nebervalenzringes nur eine einzige Nebervalenz beteiligt; bei den Verbindungen zweiter Art sind zwei Nebervalenzen vorhanden, die an einem und demselben Ringatom angreifen, bei den Verbindungen dritter Art ebenfalls zwei Nebervalenzen, die aber isoliert stehen. Als Beispiele der drei Klassen komplexocyclischer Ringsysteme mögen die folgenden dienen:



Von den Verbindungen mit Nebervalenzringen interessieren uns hier nur diejenigen erster Art, die man gewöhnlich innere Komplexsalze nennt; ihre Aufbauprinzipien wollen wir im folgenden kennenlernen. Die große Bedeutung dieser Verbindungen für die verschiedensten Zweige der Chemie ist ja allbekannt. Wir können uns heute weder die qualitative noch die quantitative Analyse ohne die Heranziehung komplexsalzbildender Reagentien denken; Dimethylglyoxim, o-Oxychinolin usw. sind unentbehrliche Fällungsmittel geworden. Das Auftreten der Biuretreaktion gilt in der physiologischen Chemie als Kennzeichen für das Vorhandensein polypeptidartiger Strukturen. Der Blutfarbstoff, die Chlorophylle, die Cytochrome sind innere Komplexsalze, die für die Lebensvorgänge einfach unentbehrlich sind. Um die Bedeutung der inneren Komplexsalze für die Farbstoff- und Färbereitechnik zu kennzeichnen, braucht nur an die Farblacke der Alizarinreihe erinnert zu werden, an die so wertvollen neuen Chromlacke der o,o'-Oxyazokörper und vor allem an die wichtige Gruppe der Phthalocyanine, die wohl in allen Kulturländern von den Farbstoffchemikern aufs intensivste bearbeitet wird. Nachdem die allgemeinen Bauprinzipien der inneren Komplexsalze erkannt sind, hat ein neuer Aufschwung auf dem großen und wichtigen Gebiet der Farblacke eingesetzt.

Obgleich die elektronentheoretische Auffassung der Valenzkräfte gezeigt hat, daß in den inneren Komplexsalzen und verwandten Verbindungen kein grundsätzlicher Unterschied zwischen Haupt- und Nebervalenzen besteht — verschieden ist nur die Herkunft der Bindungselektronenpaare — so muß doch der Unterschied in der Schreibweise der beiden Valenzarten beibehalten werden, um so die Haupt- und Nebervalenzzahlen scharf auseinanderhalten zu können.

Wie gleichartig die Wirkung von Haupt- und Nebervalenzen auf die Farbe der Komplexsalze ist, zeigt z. B. die Tatsache, daß sowohl das innere Nickelkomplexsalz I<sup>1)</sup> als auch die Äthylendiaminverbindung des Nickelperchlorats II<sup>2)</sup> in Übereinstimmung mit der Elektronentheorie orange gefärbt ist, obgleich doch im ersten Falle 2, im zweiten Falle 4 Nebervalenzen vom Nickelatom ausgehen.

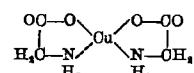


<sup>1)</sup> Vorgesehen als Vortrag auf der 52. Hauptversammlung des VDCh in Salzburg.  
<sup>2)</sup> P. Pfeiffer u. W. Scholl, J. prakt. Chem. N. F. 149, 283 [1937].

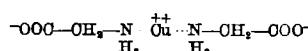
<sup>2)</sup> H. Glaser u. P. Pfeiffer, ebenda 153, 300 [1939].

### Konstitutionsbeweise für die inneren Komplexsalze.

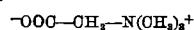
Heinrich Ley<sup>3)</sup>, der Begründer der Chemie der inneren Komplexsalze, hat seine Anschauungen am Glykokollkupfer und verwandten Salzen begründet. Er gab dieser Verbindung die bekannte Komplexsalzformel:



um so ihre anomale Farbe und ihren geringfügigen Elektrolytcharakter erklären zu können. In neuerer Zeit ist für Glykokollkupfer auch eine Formel mit Dipolstruktur

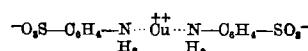


erörtert worden, die ganz der Betainformel:



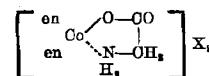
entspricht. Auch sie vermag die Haupteigenschaften des Glykokollkupfers gut zu erklären, steht aber in E. im Widerspruch zu der Tatsache, daß nur  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aminosäuren innere Kupferkomplexsalze geben, also nur Aminosäuren, deren Kupfersalze nach Ley 5- und 6-Ringe enthalten, während sich von  $\gamma$ -,  $\delta$ - usw. -Aminosäuren keine entsprechenden Verbindungen ableiten. Meine eigenen Bemühungen, die  $\omega$ -Aminononansäure  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$  in ein innerkomplexes Kupfersalz überzuführen, waren vergeblich<sup>4)</sup>.

Betainartige innere Komplexsalze existieren aber zweifellos; das geht aus einer Untersuchung über die Kupfersalze der aromatischen Aminosäuren hervor<sup>5)</sup>. Diesen Verbindungen, bei denen stereochemische Gesetze überhaupt keine Rolle spielen, kommen Formeln der folgenden Art zu:



Jedenfalls erscheint es notwendig, nach weiteren Beweisen für die Existenz wahrer innerer Komplexsalze zu suchen. Wie ein Blick auf die Leysche Formel des Glykokollkupfers zeigt, ist für sie besonders charakteristisch, daß ein an sich einwertiger organischer Rest zwei Koordinationsstellen am Kupferatom besetzt. Entsprechendes gilt auch für alle übrigen inneren Komplexsalze. Es fragt sich nun, ob sich diese Zweizähligkeit einwertiger organischer Reste in inneren Komplexsalzen einwandfrei beweisen läßt. Das ist in der Tat der Fall. Man muß als Zentralatom ein Element (Metall) wählen, dessen Koordinationszahl absolut konstant ist. Ein solches Element ist das dreiwertige Kobalt. Wir kennen tausende komplexe Kobaltisalze, sie alle enthalten stets 6zähliges Kobalt. Kobalt spielt also in der Komplexchemie eine ähnliche Rolle wie Kohlenstoff in den reinen Valenzverbindungen, wobei besonders bemerkenswert ist, daß Kohlenstoff in der Mitte der ersten kleinen, Kobalt in der Mitte der ersten großen Periode des Elementensystems steht.

Meisenheimer<sup>6)</sup> ist es nun gelungen (1924) folgende Glykokollkobaltverbindung herzustellen:



und scharf zu charakterisieren; in ihr tritt, entsprechend der Koordinationszahl 6 des Kobalts, der Glykokollrest ganz bestimmt 2 zählig auf, da ja sonst am Kobalt eine Koordinationslücke vorhanden sein würde, die nie beobachtet worden ist; sie müßte durch irgendeinen anderen Liganden, etwa Wasser,

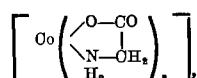
<sup>3)</sup> H. Ley, Ber. dtech. chem. Ges. 42, 354 [1909]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 10, 954 [1904]. <sup>4)</sup> P. Pfeiffer u. E. Lübbe, J. prakt. Chem. N. F. 138, 322 [1933].

<sup>5)</sup> P. Pfeiffer, Z. anorg. allg. Chem. 230, 97 [1936].

<sup>6)</sup> J. Meisenheimer, Liebigs Ann. Chem. 438, 261 [1924].

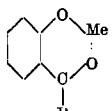
besetzt sein. Daß die Meisenheimersche Verbindung aktiviert werden kann, folgt ohne weiteres aus dem oktaedrischen Aufbau des Komplexes.

Die Existenz des Triglykokollkobalts<sup>7)</sup>:



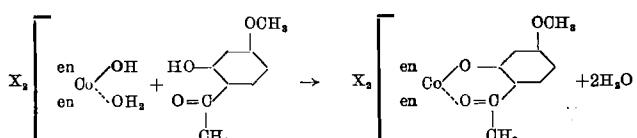
welches beständig gegen Laugen und konz. Schwefelsäure ist, ist ebenfalls ein Beweis für die 2-Zähligkeit des Glykokollrestes in seinen Schwermetallverbindungen.

Besonders wichtige innere Komplexsalze leiten sich von o-Oxy-ketonen und o-Oxy-chinonen ab; gehören doch zu ihnen zahlreiche Farbstofffarcke. Schon die Tatsache, daß nur die o-Oxy-ketone und -chinone, nicht aber die isomeren m- und p-Verbindungen, farblackartige Substanzen geben, spricht für innere Komplexnatur dieser Verbindungen im Sinne des Schemas (Me = Metalläquivalent):



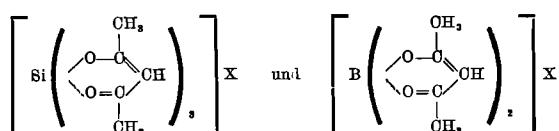
Beweisend aber für diese Formulierung ist die Tatsache, daß sich der einwertige Rest  $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{R}}{\text{C}}=\text{O}$  bei der Bindung

an das Schwermetallatom Kobalt als zweizählig erweist. Es gelang (1927) die folgende Reaktion zu verwirklichen<sup>8)</sup>:



und das so erhaltene, gut kristallisierte Komplexsalz in seine aktiven Komponenten zu zerlegen.

Bei den Acetylacetonverbindungen des Siliciums und Bors, also zweier Metalloide:

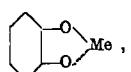


ergibt sich nach W. Dilthey<sup>9)</sup> (1906) die innere Komplexsalznatur aus der Tatsache, daß sie typischen Salzcharakter haben. Dieser Salzcharakter ist bei den Siliconium- und Boroniumsalzen aber nur dann verständlich, wenn in ihnen die Acetylacetonreste 2 zählig auftreten, so die Koordinationsstellen an den Zentralatomen restlos besetzen und den negativen Rest in zweite Sphäre drängen. Es liegen also auch hier wieder typische innere Komplexsalze vor.

Die Siliconiumsalze sind noch dadurch von ganz besonderem Interesse, daß in ihnen Silicium koordinativ 6wertig ist, während es sonst bei der Verknüpfung mit Sauerstoff, wie die zahllosen Silicatmineralien zeigen, ausnahmslos die Koordinationszahl 4 besitzt. Die Siliconiumsalze entsprechen also in ihrem konstitutionellen Aufbau nicht den Silikaten, sondern den Doppelfluoriden  $[\text{SiF}_6]\text{M}_2$ . Es würde sich wohl lohnen, die Siliconiumsalze einmal röntgenographisch zu untersuchen.

#### Die Natur der komplexsalzbildenden Elemente.

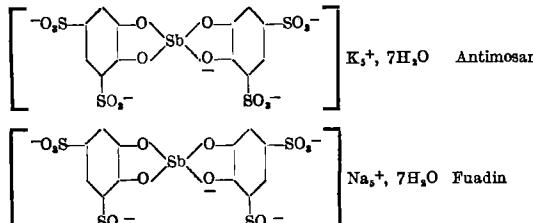
Die meisten Elemente, gleichgültig, ob es sich um Metalle oder Metalloide handelt, können Zentralatome innerer Komplexsalze sein. So wissen wir vor allem durch die Untersuchungen von Weinland<sup>10)</sup> und Mitarb., daß in den Nebenvalenzringen (Me = Metalläquivalent):



gemäß der folgenden Übersicht, die verschiedenartigsten Elemente als Zentralatome vorhanden sein können:

II								
Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Be	Mg	Sn
III								
Or	Mn	Fe	B	Al	As	Sb	Bi	
IV	IV	IV	IV	IV				
Si	Sn	Ti	Zr	Th				
V	V	V	V					
Mo	As	Sb	Nb					
VI	VI							
Mo	W							

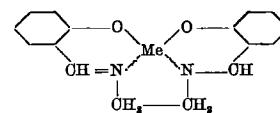
Zu den Verbindungen der Brenzcatechinreihe gehören vor allem die Heilmittel Antimosan und Fuadin<sup>11)</sup>:



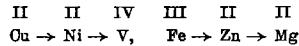
von denen das erstere als Mittel gegen die Schlafkrankheit, das letztere als Mittel gegen die Bilharziosis (in Ägypten) angewandt wird.

Die komplexbildende Kraft der Erdalkalimetalle ist i. allg. gering. Daß man sich aber auf dem komplexchemischen Gebiet vor voreiligen Schlüssen hüten muß, zeigt die Tatsache, daß seit einiger Zeit die I. G. als Wasserenthärtungsmittel das sog. Trilon in den Handel bringt, dessen Wirksamkeit darauf beruht, daß die im Wasser vorhandenen Calciumionen komplex gebunden werden. Eine genaue wissenschaftliche Untersuchung dieser und ähnlicher Komplexverbindungen würde sich sehr lohnen.

Vor allem aber ist es an der Zeit, daß systematische Untersuchungen über die relative Stabilität nahe verwandter innerer Komplexsalze durchgeführt werden. In einem Spezialfall, bei den Verbindungen des Typus:

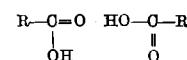


hat sich für die Zentralatome die folgende Stabilitätsreihe ergeben<sup>12)</sup>:

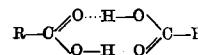


nach der Cu das stabilste, Mg das am wenigsten stabil gebaute Komplexsalz gibt. Die einzelnen Metalle der Reihe lassen sich stets gegen alle links von ihnen stehenden austauschen; der umgekehrte Vorgang gelingt nicht. Es ist zu erwarten, daß für jede Klasse von inneren Komplexsalzen eine besondere Stabilitätsreihe gilt.

Neuerdings stellt sich immer mehr heraus, daß auch der Wasserstoff in inneren Komplexsalzen als Ringatom auftreten kann. Schon 1914 wurde von mir darauf hingewiesen, daß man die bimolekularen Säureformen zweckmäßig folgendermaßen schreibt<sup>13)</sup>:

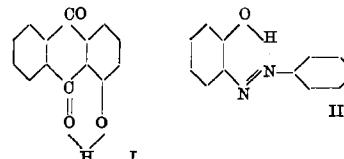


Diese Formel ist dann später in die cyclische:



abgeändert worden.

Etwas gleichzeitig (1913) wurde für das o-Oxy-anthrachinon wegen des abnormalen chemischen Verhaltens des Hydroxylwasserstoffs in den o-Oxy-ketonen, Formel I<sup>14)</sup>:



<sup>7)</sup> H. Ley u. H. Winkler, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 3894 [1909]; **45**, 372 [1912].

<sup>8)</sup> en-Athyldiamin; P. Pfeiffer, S. Göller u. Olga Angern, ebenda **60**, 305 [1927].

<sup>9)</sup> W. Dilthey, F. Eduardoff u. J. F. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. **344**, 300 [1906].

<sup>10)</sup> Siehe z. B. R. Weinland u. E. Walter, Z. anorg. allg. Chem. **126**, 141 [1923]; R. Weinland u. K. Binder, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 148, 1118 [1912]; **46**, 874 [1913].

<sup>11)</sup> H. Schmidt, diese Zeitschr. **43**, 966 [1930].

<sup>12)</sup> P. Pfeiffer, H. Thielert u. H. Glaser, J. prakt. Chem. N. F. **152**, 145 [1939].

<sup>13)</sup> P. Pfeiffer, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1580 [1914]. S. hierzu auch die Theorie racemischer Säuren S. 1586.

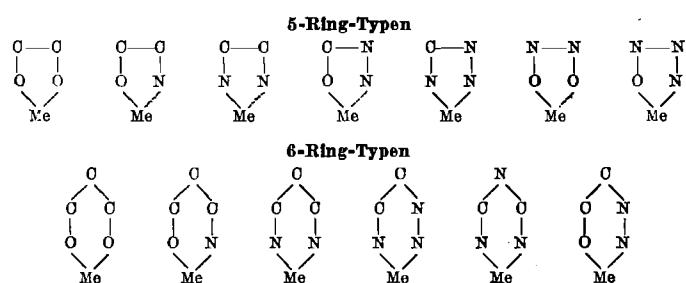
<sup>14)</sup> P. Pfeiffer, Liebigs Ann. Chem. **338**, 152 [1913].

aufgestellt; später (1930) aus ähnlichen Gründen für das o-Oxy-azobenzol Formel II<sup>16</sup>). Die komplexbildende Fähigkeit des Wasserstoffs geht besonders schön aus den neueren Arbeiten englischer Forscher über die Ultrarotsorptionen von o-Oxyketonen, o-Oxy-azokörpern, o-Oxy-nitrokörpern usw. hervor<sup>16</sup>).

### Die Struktur der Nebenvalenzringe.

Wie eine Durchsicht des bisher über innere Komplexsalze vorliegenden experimentellen Materials zeigt, enthalten diese Verbindungen fast stets Nebenvalenz-5-Ringe und Nebenvalenz-6-Ringe<sup>17</sup>). Niedrigere und höhere Ringsysteme kommen nur selten vor. Bei den reinen Valenzverbindungen sind ja 5- und 6-Ringe ebenfalls stark bevorzugt, anscheinend aber nicht in dem Maße wie bei den inneren Komplexsalzen.

Als Ringtypen treten bei den inneren Komplexsalzen vor allem die folgenden auf:

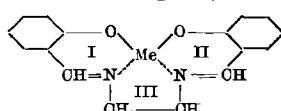


Sie erinnern außerordentlich stark an die Azole und Azine.

In raumchemischer Hinsicht ist es wahrscheinlich, daß bei den 5-Ringen plane Konfiguration, bei den 6-Ringen eine mehr oder weniger stark gewellte Lagerung herrscht.

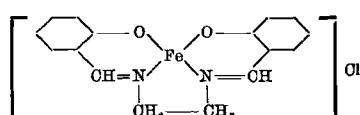
All diese Nebenvalenzringe erster Art können nun noch mit Hauptvalenzringen und mit Nebenvalenzringen zweiter Art, vor allem aber auch mit ihresgleichen in der verschiedensten Art und Weise kombiniert sein, so daß sich eine fast unübersehbare Fülle von inneren Komplexsalzen ergibt.

Ein einfaches Beispiel für solche Ringkombinationen bilden die Komplexsalze des Typus<sup>18</sup>):

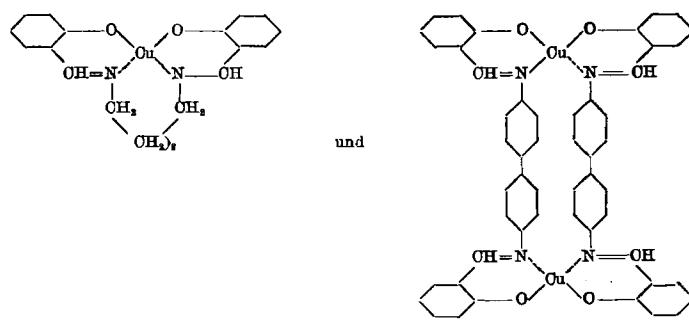


in denen 3 Hauptvalenzringe, 2 Nebenvalenzringe erster Art (I und II) und 1 Nebenvalenzring zweiter Art (III) enthalten sind. Die beiden Nebenvalenzringe erster Art sind spiranartig miteinander verkoppelt, während der Nebenvalenzring zweiter Art mit diesen orthokondensiert ist. Alle drei sind in einen Hauptvalenzring eingebaut, der aus 13 Atomen besteht.

Dieser Typus, zu dem z. B. die Ferriverbindung



gehört, welche mit Luminol und Wasserstoffsuperoxyd eine intensiv blaue Leuchterscheinung gibt<sup>19</sup>), ist außerordentlich variationsfähig. Es sei hier nur auf die beiden Verbindungen:



<sup>16</sup>) P. Pfeiffer, J. Prakt. Chem. N. F. **126**, 108 [1930].

<sup>17</sup>) S. K. Kunz, diese Ztschr. **52**, 436 [1939]; ferner T. Tsumaki, Bull. chem. Soc. Japan **13**, 252, 579, 583 [1938].

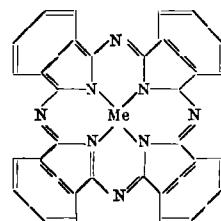
<sup>18</sup>) P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbe u. T. Tsumaki, Liebigs Ann. Chem. **503**, 84 [1933].

<sup>19</sup>) P. Pfeiffer u. Mitarb., siehe unter <sup>17</sup>).

<sup>20</sup>) P. Pfeiffer u. H. Thielert, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1399 [1938].

hingewiesen. Von diesen Verbindungen enthält die erstere vor allem einen Hauptvalenzring mit 21 Ringatomen und einen Nebenvalenzring zweiter Art, aufgebaut aus 13 Atomen. Die zweite Verbindung, deren Molekulargewicht in Übereinstimmung mit der angegebenen Formel steht, besitzt 5 Nebenvalenzringe verschiedener Art, die sich in einem Hauptvalenzring aus 38 Atomen befinden.

Recht interessant sind vom koordinationstheoretischen Standpunkt aus der Blutfarbstoff, die Chlorophylle und die technisch so wichtigen Farbstoffe der Phthalocyaninreihe sie enthalten alle 4 Nebenvalenzringe erster Art, die derartig miteinander orthokondensiert sind, daß sie das zentrale Metallatom gemeinschaftlich haben. Es sei hier nur die Formel eines einfachen Phthalocyanins angeführt, die ganz dem Typus der metallhaltigen Porphyrine (Blutfarbstoff, Turacin usw.) entspricht:

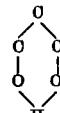


### Räumliche Lagerungen der Liganden um die Zentralatome.

Die wichtigsten Koordinationszahlen der Zentralatome in den inneren Komplexsalzen sind 2, 4 und 6. Bei der Begründung der einzelnen Verbindungsklassen wollen wir die Verbindungen mit der Koordinationszahl 4 zuletzt behandeln, da wir hier auf die meisten Problemstellungen stoßen.

#### a) Verbindungen mit der Koordinationszahl 2 des Zentralatoms.

Zu den Verbindungen mit der Koordinationszahl 2 gehören vor allem die oben erwähnten Wasserstoffverbindungen des 6-Ring-Typs:

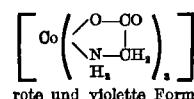


In den entsprechenden 5-Ringen ist, nach den Ultrarotspektren zu schließen, die H-Nebenvalenz weniger stark ausgeprägt. Haupt- und Nebenvalenz des Wasserstoffs stehen also in den cyclischen Verbindungen in einem Winkel zueinander, der in erster Annäherung den Valenzwinkeln beim Kohlenstoff entspricht. Ob auch in den offenen Nebenvalenzverbindungen des Wasserstoffs eine solche Winklung vorhanden ist, wissen wir noch nicht.

#### b) Verbindungen mit der Koordinationszahl 6 des Zentralatoms.

In allen bisher näher untersuchten Komplexsalzen mit 6zähligem Zentralatom haben wir oktaedrische Gruppierung, ganz gleichgültig, ob es sich um offene oder cyclische Komplexsalze, um solche mit Nebenvalenzringen erster, zweiter oder dritter Art handelt. Der Nachweis der räumlichen Lagerung hat sich mit Hilfe von Isomerieerscheinungen (klassische Methode) und durch Aufnahme von Röntgenspektren führen lassen (physikalische Methode). Noch nie ist plane Konfiguration angetroffen worden. Auch die prismatische Lagerung spielt bei diesen Verbindungen keine Rolle, obgleich sie in Kristallstrukturen, z. B. beim Nickelarsenid NiAs<sub>2</sub>, gelegentlich vorkommt.

Auf Grund von cis-trans-Isomerie schließen wir auf oktaedrische Lagerung beim Glykokollkobalt (H. Ley)<sup>20</sup>:

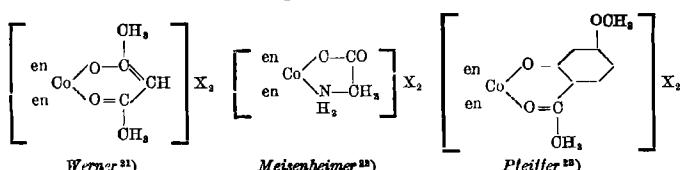


rote und violette Form

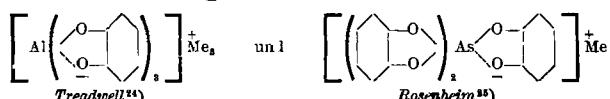
Asymmetrie-Isomerie, ebenfalls ein Kennzeichen okta-

<sup>20</sup>) H. Ley u. H. Winkler, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 3894 [1909]; **45**, 372 [1912].

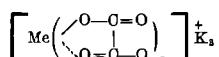
edrischer Lagerung, ist u. a. bei folgenden inneren Komplexsalzen des Kobalts aufgefunden worden:



Spaltbar in optisch-aktive Formen sind auch die Aluminium- und Arsenverbindungen:

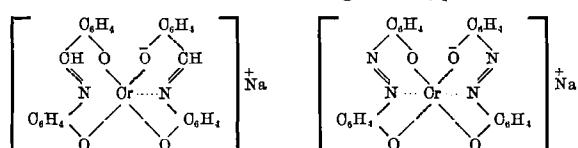


und die Oxalatosalze des Typus:



in denen  $\text{Me} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Rh}, \text{Ir}$  und  $\text{Al}$  sein kann.

Erwähnt seien hier noch die in jüngster Zeit aufgefundenen, sehr wichtigen Farbstofflacke mit 6 zähligem Chrom als Zentralatom; sie lassen sich auf folgende Typen zurückführen:



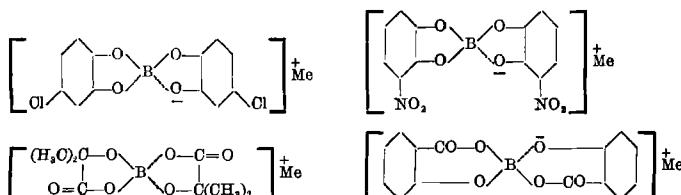
Wie man sieht, leiten sich diese Verbindungen vom  $\text{o},\text{o}'$ -Dioxybenzalanilin bzw. vom  $\text{o},\text{o}'$ -Dioxy-azobenzol ab. Ihre Formeln werden sterisch verständlich, sobald man sie auf den Oktaedertypus bezieht. Die Chromatome sind in den beiden Verbindungen von je 4 Sauerstoff- und je 2 Stickstoffatomen umgeben; die Nebenvalenzringe sind 5- und 6atomig und zum Teil miteinander orthokondensiert. Eine optische Aktivierung ist bei diesen inneren Komplexsalzen noch nicht durchgeführt worden, dürfte aber auf keine allzu großen Schwierigkeiten stoßen.

### c) Verbindungen mit der Koordinationszahl 4 des Zentralatoms.

Bei den inneren Komplexsalzen mit 4zähligen Zentralatomen herrscht, im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Sechstertypus, kein einheitliches räumliches Lagerungsprinzip. Wie die neueren Untersuchungen erkennen lassen, kommen bei ihnen sowohl tetraedrische wie plane Gruppierungen vor.

#### Tetraedrischer Typus.

Wie Böeseken<sup>28)</sup> gezeigt hat, lassen sich zahlreiche innerkomplexe Borsalze in optisch aktive Formen zerlegen, von denen hier die folgenden erwähnt seien:

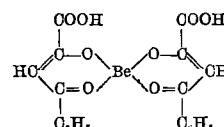


Böeseken zieht aus seinen Untersuchungen mit Recht den Schluß, daß für diese Verbindungen nur eine tetraedrische Lagerung der Liganden um das Boratom in Betracht kommen kann; bei einer planen Lagerung wäre eine Spaltung in aktive Formen unmöglich, da die Aktivierung das Fehlen einer Symmetrieebene zur Voraussetzung hat.

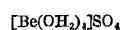
Bor stellt sich also in konfigurativer Hinsicht ganz seinem rechten Nachbarelement Kohlenstoff an die Seite, wie auch die röntgenographische Untersuchung der Doppelfluoride

<sup>21)</sup> Werner: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chemie IV. Aufl., 1920, S. 298, 367. <sup>22)</sup> J. Meisenheimer, Liebigs Ann. Chem. 438, 261 [1924].  
<sup>23)</sup> P. Pfeiffer, S. Götlicher u. Olga Angerer, Ber. dtach. chem. Ges. 60, 305 [1927].  
<sup>24)</sup> W. D. Treadwell, Helv. chim. Acta 15, 1049 [1932].  
<sup>25)</sup> A. Rosenheim u. W. Plato, Ber. dtach. chem. Ges. 58, 2000 [1925].  
<sup>26)</sup> J. Böeseken u. J. A. Mij, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 758 [1925]; J. Böeseken, H. D. Müller u. R. T. Japhongjouw, ebenda 45, 919 [1926]; J. Böeseken u. J. Meulenhoff, Proc. Kon. Akad. Wetensch.. Amsterdam 33, 23 [1924].

[BF<sub>4</sub>]Me ergeben hat. Das linke Nachbarelement des Bors, das Beryllium, gibt nach Mills u. Gotts<sup>27)</sup> ebenfalls tetraedrisch gebaute innere Komplexsalze. Jedenfalls könnten sie die Komplexsäure:



mit Hilfe von Brucin aktivieren, was in Übereinstimmung mit dem aus dem Röntgenbild erschlossenen tetraedrischen Bau des Berylliumsulfat-tetrahydrats:



steht.

Berücksichtigt man nun den tetraedrischen Bau der Siliciumverbindungen in den Silikaten, den gleichen Bau der Phosphor-, Schwefel- und Chlorverbindungen in den Phosphaten, Sulfaten und Perchloraten, ferner die Tatsache, daß die Gruppierungen (MgO<sub>4</sub>) in den Spinellen, (AlO<sub>4</sub>) in den Aluminosilikaten und (OBe<sub>4</sub>) in den basischen Berylliumsalzen des Typus (OBe<sub>4</sub>)<sub>n</sub>(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> tetraedrisch gebaut sind, so sieht man, daß die in den beiden kleinen Perioden der Elementensystematik nebeneinander und untereinander stehenden Elemente



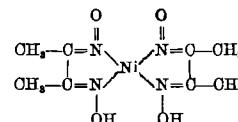
sämtlich 4zählig auftreten können und dann die 4 Liganden tetraedrisch um sich gruppieren.

Magnesium kann aber, wie die Existenz der zwangsläufig plan gebauten Mg-haltigen Porphyrine und Phthalocyanine zeigt, seine vier Liganden auch in der Ebene um sich lagern. Es leitet so zu den 4zähligen Metallen mit planer Gruppierung über.

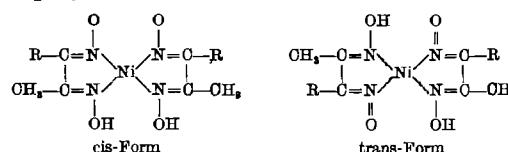
#### Planer Typus.

Mit Sicherheit ist die plane Konfiguration bei inneren Komplexsalzen mit 4zähligen Zentralatomen dann bewiesen, wenn es gelingt, bei ihnen cis-trans-Isomerie festzustellen; diese ist bei tetraedrischer Gruppierung unmöglich. Allerdings läßt sich so nicht entscheiden, ob das Zentralatom mit in der Ebene der 4 Liganden liegt oder außerhalb derselben; letzteres ist aber unwahrscheinlich.

Auf Grund der Pfeifferschen Formulierung des Dimethylglyoximnickels<sup>28)</sup>:

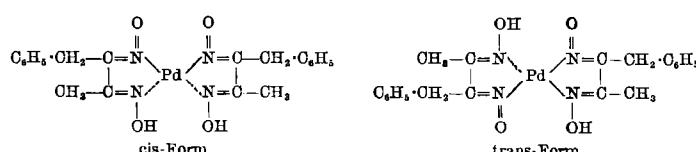


ist bei Verbindungen dieser Art dann cis-trans-Isomerie zu erwarten, wenn die C-Atome in jeder Hälfte des Moleküls verschiedenartige Substituenten tragen. In der Tat konnte Sudgen<sup>29)</sup> die folgende Isomerie verwirklichen ( $R = \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{CH}_2=\text{C}_6\text{H}_5$ ):



Die isomeren Verbindungen sind in ihren Eigenschaften ganz charakteristisch verschieden voneinander.

Diesem Isomeriefall schließt sich ganz der folgende an, der von Dwyer u. Meller entdeckt worden ist<sup>30)</sup>:



Vielleicht tritt auch bei gewissen Komplexverbindungen des Kupfers cis-trans-Isomerie auf, so daß auch bei ihnen,

<sup>27)</sup> J. chem. Soc. London 1926, 3121.

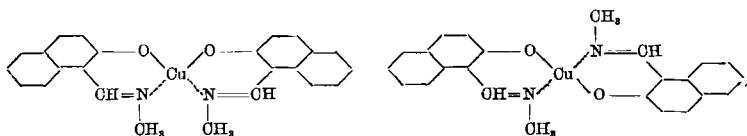
<sup>28)</sup> P. Pfeiffer, Ber. dtach. chem. Ges. 63, 1811 [1930].

<sup>29)</sup> S. Sudgen, J. chem. Soc. London 1932, 246; 1935, 621.

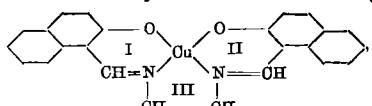
<sup>30)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 57, 605 [1935]. Siehe hierzu auch die cis-trans-Isomerie bei der einfachen Palladiumverbindung [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>].

wie bei den obigen Verbindungen des Nickels und Palladiums, plane Lagerung anzunehmen ist.

Jedenfalls konnten Pfeiffer u. Glaser<sup>31)</sup> das Oxynaphthaldehyd-methylimin-kupfer in einer grünen und einer braunen Form darstellen, die sich allerdings außerordentlich leicht ineinander umwandeln lassen und auch identische Lösungen geben. Dimorphie ist also nicht ganz ausgeschlossen. Liegt aber cis-trans-Isomerie vor, so müssen wir der braunen Form die cis- und der grünen Form die trans-Konfiguration geben:

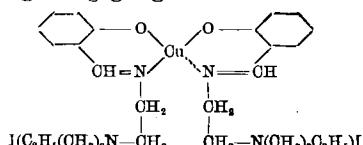


da die entsprechende Äthylendiiminverbindung:



die, bedingt durch den Nebenvalenzring III, zwangsläufig eine cis-Verbindung ist, ebenfalls braun gefärbt ist und auch in der Farbnuance dem braunen Methyliminkörper zum Wechseln ähnlich sieht.

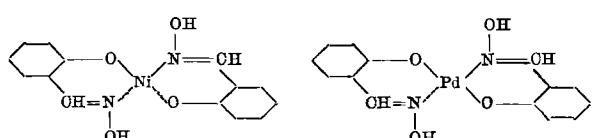
Für die plane Konfiguration der innerkomplexen Kupfersalze der Aldiminreihe spricht auch die Tatsache, daß es in einem besonders günstig gelegenen Falle, bei der Verbindung:



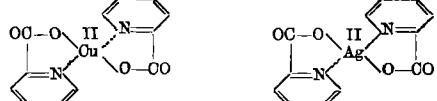
$\text{I}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2\text{N}-\text{OH}_2)_2\text{O}_2\text{H}_2\text{O}$

nicht gelungen ist, eine optische Aktivierung mit bromcamphersulfosaurem Silber zu erreichen; eine solche hätte bei einer einigermaßen stabilen tetraedrischen Lagerung unbedingt eintreten müssen, da dann keine Symmetrieebene vorhanden ist<sup>32)</sup>.

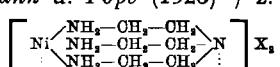
Besonders eindeutig lassen sich die Konfigurationen stets mit Hilfe von Röntgenaufnahmen bestimmen. Hier liegen nun wichtige Arbeiten von Cox<sup>33)</sup> vor. Wie seine Untersuchungen zeigen, sind die inneren Komplexsalze des Salicyaldoxims mit Nickel und Palladium plan gebaut; im speziellen kommt ihnen die trans-Konfiguration zu, entsprechend den Formeln:



Gleiches gilt für das Kupfer- und Silbersalz der  $\alpha$ -Picolinsäure:



Nach alledem scheint bei den inneren Komplexsalzen der 2wertigen Schwermetalle die plane Konfiguration vorherrschend zu sein. Man muß sich aber davor hüten, den weiteren Schluß zu ziehen, daß die Schwermetalle, insoweit sie 4zählig auftreten, stets die 4 Liganden plan um sich anordnen. Ist doch nach Brockway u. Cross<sup>34)</sup> Nickel-tetracarbonyl  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  tetraedrisch gebaut. Auch müssen wir für die Verbindungen von Mann u. Pope (1926)<sup>35)</sup> z. B.:



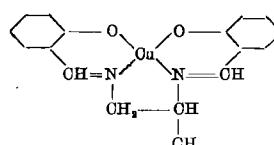
eine tetraedrische Lagerung der 4 N-Atome um das Nickelatom annehmen.

Ein besonders interessantes Verhalten zeigen die innerkomplexen Schwermetallsalze mit 4zähligem Zentralatom dann, wenn man in sie asymmetrische Kohlenstoffatome

einbaut. Es tritt dann anomale Rotationsdispersion auf, der sog. Cotton-Effekt, der dann besonders leicht zu beobachten ist, wenn die Verbindungen für das Auge farbig sind, also im sichtbaren Teil des Spektrums absorbieren. Hierüber sei noch kurz berichtet, zumal sich aus dem Studium des Cotton-Effektes eine Anwendung auf physiologisch-chemische Probleme ergeben hat.

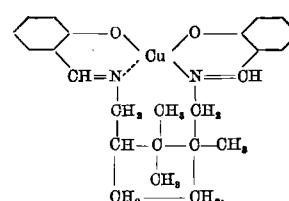
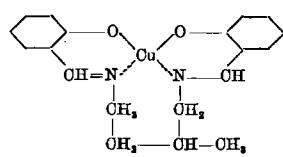
#### Cotton-Effekt<sup>36)</sup>.

Ein recht einfach gebautes Komplexsalz mit ausgesprochenem Cotton-Effekt ist die aus Kupfersalicylaldehyd und d(-)-Propyldiamin leicht zugängliche Verbindung:

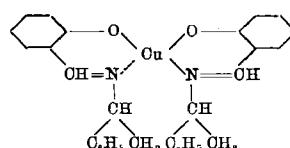


Ihre molekulare Drehung steigt mit abnehmender Wellenlänge des Lichts bis  $+1510^\circ$  bei  $\lambda = 654 \text{ m}\mu$  an, um dann abzunehmen, bei  $\lambda = 570 \text{ m}\mu$  die Nulllinie zu überschreiten, dann zu wachsenden negativen Werten überzugehen, sich der Nulllinie erneut zu nähern, sie bei  $\lambda = 545 \text{ m}\mu$  wieder zu überschreiten und nun wachsende positive Werte anzunehmen.

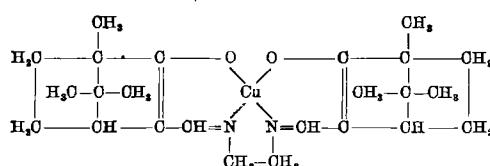
Die Cottonkurve der Antipodenform aus Salicylaldehydkupfer und 1(+)-Propyldiamin ist zu der Kurve der obigen Verbindung antibat. Die entsprechenden Nickelsalze zeigen ebenfalls starken Cotton-Effekt. Entfernt man in diesen Verbindungen das asymmetrische C-Atom aus seiner relativ großen Nähe zum chromophoren Kupferatom, geht also zu den Komplexsalzen der folgenden Art über:



so bleibt der Cotton-Effekt bestehen; das ist auch dann der Fall, wenn kein Nebenvalenzring zweiter Art vorhanden ist. So zeigt das Kupfersalz:



aus Kupfersalicylaldehyd und aktivem  $\alpha$ -Phenyl-lathylamin starken Cotton-Effekt. Dieser ist auch dann vorhanden, wenn sich die asymmetrischen C-Atome nicht im Iminrest, sondern in der Aldehydkomponente befinden:



Der hier an einigen wenigen Beispielen erläuterte Cotton-Effekt bedarf noch der Erklärung. Nach W. Kuhn setzt das Auftreten dieses Effektes das Vorhandensein eines chromophoren Zentrums und eines Asymmetriezentrums voraus. Den einfachsten Fall haben wir dann, wenn beide Zentren zusammenfallen; es ist aber auch dann Cotton-Effekt zu erwarten, wenn sog. Vicinalwirkung vorliegt, d. h. wenn sich das chromophore Zentrum in unmittelbarer Nachbarschaft, gewissermaßen am Rande des Asymmetriezentrums befindet. M. E. kommt für unsere Verbindungen eine Vicinalwirkung nicht in Betracht, da wir ja das chromophore Kupferatom und das asymmetrische C-Atom recht weit voneinander entfernen können, ohne daß der Effekt verschwindet. Vermutlich ist bei diesen Kupfersalzen das chromophore Kupferatom gleichzeitig Asymmetriezentrum, dessen Entstehung der Wirkung

<sup>31)</sup> J. prakt. Chem. N. F. **153**, 265 [1939].

<sup>32)</sup> P. Pfeiffer u. H. Krebs, noch nicht veröffentlicht.

<sup>33)</sup> E. O. Cox, J. chem. Soc. London **1935**, 459; **1936**, 775.

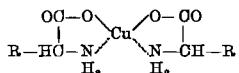
<sup>34)</sup> J. chem. Physics **3**, 528 [1935].

<sup>35)</sup> J. chem. Soc. London **1926**, 482, 489.

<sup>36)</sup> P. Pfeiffer u. W. Christel, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **245**, 197 [1937]. P. Pfeiffer u. Mitarb., J. prakt. Chem. N. F. **150**, 261 [1938].

des asymmetrischen C-Atoms zu verdanken ist. Es genügt ja eine geringe Verschiebung der 4 Liganden des Kupfers aus ihrer planen Lagerung, um Asymmetrie zu erzeugen.

Diese Versuche über den Cotton-Effekt haben zu einer neuen Methode zur relativen Konfigurationsbestimmung der natürlichen  $\alpha$ -Aminosäuren geführt. Bei der optischen Untersuchung der komplexen Kupfersalze dieser Säuren, denen die allgemeine Formel

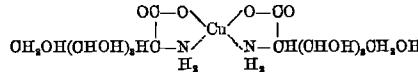


zukommt, fanden wir, daß sie alle, ganz unabhängig davon, ob die freien  $\alpha$ -Aminosäuren nach rechts oder nach links drehen, den gleichen Sinn des Cotton-Effektes zeigen, während die Cu-Salze der Antipodenformen Cottonkurven geben, die zu denen der Cu-Salze der natürlichen  $\alpha$ -Aminosäuren antipat verlaufen. Da nun der Cotton-Effekt unserer Verbindungen direkt oder indirekt durch ihre asymmetrischen C-Atome bedingt wird, so müssen diese in allen natürlichen  $\alpha$ -Aminosäuren gleichartige Konfiguration besitzen, denn sonst wäre der übereinstimmende Verlauf der Cottonkurven ganz unerklärlich. Zum gleichen Ergebnis sind auf ganz anderem Wege bekanntlich vor allem E. Fischer u. P. Karrer gekommen. Für die Konfiguration der natürlichen  $\alpha$ -Aminosäuren ist das Zeichen I eingeführt worden, das also mit dem Drehungssinn der Verbindungen nichts zu tun hat.

Zu den „natürlichen“  $\alpha$ -Aminosäuren gehört nun auch die Glucosaminsäure, das Oxydationsprodukt des natürlichen Glucosamins:



Von dieser Säure leitet sich das komplexe Kupfersalz:



ab, dessen Cotton-Effekt in allen wesentlichen Zügen dem des d-Valinkupfers und nicht etwa dem der Kupfersalze der natürlichen  $\alpha$ -Aminosäuren entspricht. Seine Cottonkurve ist antipat zu der des Kupfersalzes des natürlichen L-Valins.

Daraus folgt also, daß die Glucosaminsäure nicht zur L-Reihe der Eiweißbausteine gehört, vielmehr die Antipodenkonfiguration besitzt. Das gleiche gilt natürlich auch für das natürliche Glucosamin<sup>37)</sup>. Zwischen den Aminosäuren der Proteine und dem Glucosamin können also keine einfachen physiologischen Beziehungen bestehen, wie man früher vielfach geglaubt hat.

Eingeg. 18. Oktober 1939. [A. 93.]

<sup>37)</sup> Siehe hierzu P. Karrer, Helv. chim. Acta 20, 407 [1937]; P. Pfeiffer u. W. Christlein, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 247, 262 [1937].

## Reinheitsprüfung von Fettsäuren und Untersuchung von Oleinen Adsorptionstrennungen auf dem Fettgebiet II\*) (Studien auf dem Fettgebiet, 78. Mitteilung)

Von Prof. Dr. H. P. KAUFMANN

Aus dem Institut für Pharmazie u. chem. Technologie der Universität Münster

Adsorptionswirkungen werden in der Fettchemie seit langer Zeit bei der üblichen Entfärbung mit Hilfe von Bleicherdern, Aktivkohlen usw. benutzt. Die seit mehreren Jahren in meinem Institut auf breiter Basis durchgeföhrten Untersuchungen, die sich mit Fettsäuren, Glyceriden in natürlichem und verändertem Zustand, dem Unverseifbaren sowie auch mit Wachsen und Harzen beschäftigen, zeigen gegenüber dieser altbekannten Adsorption zwei grundsätzliche Unterschiede. Der erste ist in dem Mengenverhältnis von Fett zu Adsorbens zu erblicken. Während man bisher große Mengen Fett mit einer kleinen Menge, meist nur wenigen Prozenten, Adsorptionsmittel behandelte, werden bei der Adsorptionstrennung in der nunmehr durchgeföhrten Art weit größere Quantitäten benutzt. Auch wird dabei z. T. das Fett in gelöstem Zustand zur Anwendung gebracht. Der zweite grundsätzliche Unterschied besteht darin, daß das Adsorptionsmittel nicht wie bisher gleichmäßig in dem Fett verteilt wird, sondern daß es — analog der chromatographischen Arbeitsweise — in bestimmter Art, z. B. in Form einer Säule, gelagert ist, so daß sich einzelne Zonen der Adsorption unterscheiden lassen. Ich spreche in diesem Fall von einer „gerichteten Adsorption“. Je nach den Erfordernissen können die einzelnen Abschnitte in bestimmter Weise getrennt werden.

Die bisher veröffentlichten Versuche bezogen sich auf die Trennung von Gemischen gesättigter und ungesättigter Säuren. Dabei wurden überraschende Ergebnisse erzielt. Eine Benzollösung gleicher Teile von Stearinäure und Myristinsäure ließ sich mit Hilfe von Aluminiumoxyd in Fraktionen trennen, die beide Säuren in reinem Zustand enthielten. Die Stearinäure befand sich in der Säule, die Myristinsäure im Filtrat. Verwandte man dagegen Silicagel als Adsorbens, so erhielt man bei einmaliger Durchführung des Versuchs zwar nicht die reinen Säuren, bemerkenswerterweise trat aber dieses Mal im Filtrat die Anreicherung der höhermolekularen Säure auf. Bei einem Gemisch von Ölsäure und Linolsäure war die Trennung in die reinen Komponenten bisher nicht möglich, wohl aber stieg im Filtrat die Jodzahl beträchtlich an, während sie bei dem Adsorbent in gleicher Weise sank. Die ungesättigte Fettsäure wurde also bei diesen Versuchsbedingungen schlechter adsorbiert. Lag ein Gemisch gleicher Mengen Ölsäure und Erukasäure vor, so zeigte sich im Filtrat die erstere auf 90% angereichert, ein Hinweis darauf, daß die höhermolekulare Erukasäure stärker adsorbiert wird. Durch die Wiederholung der Adsorptionstrennung unter Verwendung des Filtrats ist die Möglichkeit gegeben, die Ölsäure völlig von Erukasäure zu befreien. Als Beispiel eines Gemisches von gesättigten und ungesättigten Säuren wurden zunächst Palmitin-

und Ölsäure benutzt. Gleiche Mengen der Säuren ließen sich in Benzol über Aluminiumoxyd trennen; im Filtrat trat reine Ölsäure auf. Verwandte man gleiche Mengen Erukasäure und Stearinäure, so konnte aus dem Filtrat reine Erukasäure isoliert werden. Dies zeigt, daß die Erukasäure trotz größeren Moleküls als ungesättigte Säure unter den gewählten Bedingungen weniger stark adsorbiert wurde als Stearinäure; bei Palmitinsäure und Ölsäure lagen die Verhältnisse umgekehrt. In bezug auf die Analysierung von Gemischen aus drei Säuren und von Fettsäuren natürlicher Fette muß auf die eingangs genannte Veröffentlichung verwiesen werden.

Von den mannigfaltigen Auswertungsmöglichkeiten der Adsorptionstrennung auf dem Fettgebiet soll nachstehend über die Reinheitsprüfung von Fettsäuren und die Analyse von Oleinen berichtet werden. Wie jedem Fettchemiker bekannt, ist die Gewinnung analysenreiner Fettsäuren aus natürlichem Ausgangsmaterial sehr schwierig. Meist sind sie durch kleine Mengen der höheren oder niedrigeren Homologen verunreinigt. Dadurch, daß die Kennzahlen sich kompensieren, entsteht bei Kennzahlbestimmungen, etwa der Jod- und Säurezahlen, häufig ein falsches Bild. Auch die Schmelzpunktbestimmungen sind meist nicht ausreichend, um kleine Beimischungen zu erkennen. Hier eröffnet die Adsorptionstrennung die Möglichkeit einer schärferen Reinheitsprüfung, wofür nachstehend einige Beispiele angeführt werden.

Eine aus dem Handel bezogene, als „reinst“ bezeichnete Myristinsäure zeigte den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 58°, und auch die Säurezahl entsprach mit 245,8 nahezu der Theorie (245,6). Wenn es sich tatsächlich um eine reine Säure handelte, mußte bei der Adsorptionstrennung die Säurezahl des im Filtrat und im Eluat befindlichen Anteiles gleich sein. Da für eine erfolgreiche Adsorptionstrennung auch die Natur des Adsorptionsmittels und seine Porengröße von Wichtigkeit sind, wurden verschiedene Sorten von Silicagel (der Firma Herrmann, Köln) angewandt.

2,5 g der Säure löste man in 10 g Benzol und filtrierte durch verschiedene Arten Silicagel, anfangs unter gelindem, dann unter kräftigerem Saugen und Nachspülen mit 5 g Benzol. In dem Filtrat wurden nach Verjagen des Lösungsmittels die Säurezahlen ermittelt. Darauf eluierte man die Säule mit 10 g Aceton und prüfte den herausgelösten Anteil in gleicher Weise.

	Säurezahlen	
	Filtrat	Eluat
Silicagel A .....	236,7	260,3
Silicagel B engporig .....	247,2	248,8
Silicagel B mittelporig .....	243,8	248,5
Silicagel B weitporig .....	232,1	258,4

\*) Mitt. Fette u. Seifen 48, 288 [1939].