

150 Jahre Morphin und 15 Jahre synthetische, Morphin-ähnlich wirkende Analgetica*)

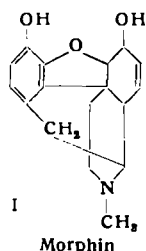
Von Prof. Dr. O. SCHAUMANN, Pharmakognostisches Institut der Universität Innsbruck

Vor 150 Jahren isolierte Sertürner das Morphin aus dem Opium. Morphin-ähnliche Analgetica wurden in den letzten 15 Jahren entwickelt, deren spezifische Wirkungen stark konstitutionsabhängig sind. Ihre Wirkung besteht in einer Hemmung der protektiven Funktionen des Körpers.

Morphin

Es sind 150 Jahre verflossen, seit der Apotheker Adam Sertürner in der Cramerschen Hofapotheke zu Paderborn aus dem Opium das „Principium somniferum“ in reiner Form isolierte und seinen basischen Charakter feststellte. Er war sich der Bedeutung dieser Feststellung selbst bewußt, denn in seiner zusammenfassenden Arbeit¹⁾ aus dem Jahre 1806 weist Sertürner bereits darauf hin, man dürfe hoffen, daß sich auch aus anderen Vegetabilien, z. B. den sog. Giftpflanzen, alkalische Medikamente abscheiden ließen. Mit dieser, für die damalige Zeit völlig neuartigen Erkenntnis wurde der junge Apotheker — er war erst 20 Jahre alt, als er das Morphin isolierte — der Begründer der Alkaloidchemie.

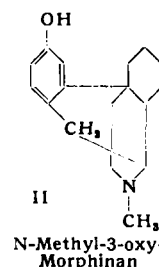
Trotz der Reindarstellung des „Principium somniferum“, dem Sertürner selbst den Namen Morphin gab, vergingen mehr als 100 Jahre, bis durch Gulland und Robinson²⁾ die richtige Konstitutionsformel aufgestellt und durch C. Schöpf³⁾ endgültig bewiesen wurde. Den Bemühungen der synthetischen Chemie, auf Grund dieser Erkenntnis das Morphin (I) selbst oder spezifisch wirksame Bruchstücke seiner Molekel aufzubauen, blieb ein Erfolg lange versagt. Dies hat seine Gründe einerseits in dem komplizierten Ringsystem der Morphinmolekel, die für Modellsubstanzen zahlreiche Kombinationen zuläßt (vgl. Grewe⁴⁾, sowie Bergel und Morrison⁵⁾), andererseits darin, daß die Chemiker infolge der Aufdeckung des Phenanthrengerüsts im Morphin durch von Gerichten und Schröter 1881 auf eine falsche Fährte gelockt wurden. Erst die geniale Ringschlußmethode von Grewe^{6, 4)}, die ähnlich verläuft wie die biochemische Synthese in der Pflanze, machte 1946 das Ringsystem des Morphinans der Totalsynthese zugänglich, auf die dann vor etwa zwei Jahren der vollständige Aufbau des Morphins selbst durch Gates und Tschudi⁷⁾ folgte. Damit hat die Chemie des Morphins fast 150 Jahre nach seiner Isolierung in reiner Form einen gewissen Abschluß gefunden.



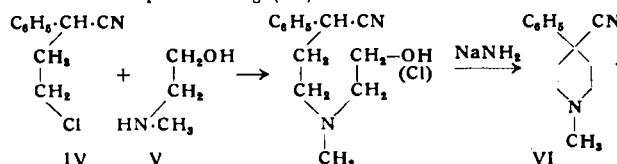
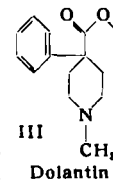
Das Prinzip der Synthesen des N-Methyl-3-oxy-morphinans (II) besteht in der Kondensation des p-Methoxyphenyl-acetaldehyds mit Cyclohexenyl-äthylamin und Ringschluß des erhaltenen Benzylota-hydroisochinolins zum Morphinan-Ring mit konzentrierter Phosphorsäure oder HBr nach Grewe.

Morphin-ähnlich wirkende Analgetica

Nun sind dem Morphin und anderen Morphinan-Derivaten vor etwa eineinhalb Jahrzehnten unerwarteterweise beträchtliche Konkurrenten in relativ einfach gebauten vollsynthetischen Verbindungen entstanden, deren Konstitution zunächst keinerlei Zusammenhang mit derjenigen des Morphins aufzuweisen schien: In die Jahre 1937–39 fällt die Synthese von Derivaten des 1-Methyl-4-phenyl-piperidins mit einem zentralen quartären basisch substituierten C-Atom durch Eisleb⁸⁾ und der Nachweis ihrer Morphin-ähnlichen pharmakologischen Eigenschaften durch Schaumann⁹⁾. Die Ergebnisse dieser Arbeiten wurden in einer kurzen Mitteilung^{9a)} zum ersten Male im Juni 1939 bekannt gegeben. Die Erkenntnis, daß diese Gruppierung auch in der Morphinmolekel enthalten ist und jede Abweichung davon, selbst wenn die Phenanthren-Struktur (z. B. im Apomorphin) erhalten bleibt, den Verlust der analgetischen Wirkung mit sich bringt, führte zu der Annahme, in dieser Gruppierung die gemeinsame „analgi-phore Gruppe“ zu sehen¹⁰⁾.



Die ursprüngliche Eislebsche Dolantin-Synthese (III), Kondensation von Benzylecyanid mit Stickstofflost, wurde für die technische Synthese wegen der Gefahren des Stickstoffloss mehrfach abgewandelt. So geht die Synthese von Ehrhart (DRP. 73939) vom Chloräthyl-benzylecyanid (IV) aus, das mit Methylaminoäthanol (V) umgesetzt wird. Nach Chlorierung des Alkohols wird dann mit Natriumamid der Ringschluß zum Piperidin-Ring (VI) erzielt.



Die Synthese basisch substituerter Diphenylalkane mit zentralem quartärem C-Atom durch Ehrhart (1938 bis

*) Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. G. Ehrhart zum 60. Geburtstag.

¹⁾ A. Sertürner, Trommsdorffs J. Pharmazie 14, 46 [1806]; zlt. nach Coenen, Arch. Pharmaz. 287, 165 [1954].

²⁾ J. H. Gulland u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 123, 980 [1923]; Mem. Proc. Manchester lit. philos. Soc. 69, Nr. 10 [1924/25].

³⁾ C. Schöpf, Liebigs Ann. Chem. 452, 211 [1927].

⁴⁾ R. Grewe, diese Ztschr. 59, 194 [1947].

⁵⁾ F. Bergel u. A. L. Morrison, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 2, 249 [1948].

⁶⁾ R. Grewe, Naturwiss. 33, 333 [1946].

⁷⁾ M. Gates u. G. Tschudi, J. Amer. chem. Soc. 74, 1109 [1952].

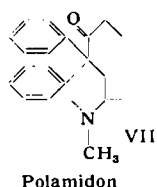
⁸⁾ O. Eisleb, Med. u. Chem. 4, 213 [1942]; DRP. 679281 vom 8. 8. 1937.

⁹⁾ O. Schaumann, Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 196, 109 [1940].

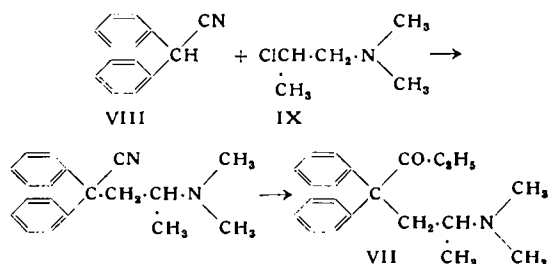
^{9a)} O. Eisleb u. O. Schaumann, Dtsch. med. Wschr. 64, 967 [1939].

¹⁰⁾ O. Schaumann, Pharmacie 4, 364 [1949].

1942)¹¹⁾ und der Nachweis ihrer Morphin-ähnlichen Wirkung schien zunächst dieser Regel zu widersprechen. Doch hat schon *Bergel*¹²⁾ am Atommodell darauf hingewiesen, daß durch den zweiten Benzol-Ring die freie Beweglichkeit der offenen basischen Seitenkette weitgehend eingeschränkt wird, und neuerdings hat *Gero*¹³⁾ an Hand eines genau konstruierten Atommodells gezeigt, daß beim Polamidon (VII) (W.Z.) das C₁-Atom eines der beiden Phenyl-Ringe, das quartäre C-Atom und die —C—C—N—C-Kette der 2-Dimethylamino-propan-Gruppe sich zueinander in einer Stellung befinden, die einem Piperidin-Ring gleichkommt. Der offene Spalt in diesem „Ring“ ist nur 2,1 Å breit und somit nur 38% breiter als eine einfache C—C-Bindung. Damit würde sich auch diese Gruppe der Analgetica, wenn auch etwas gezwungen, der „Phenylpiperidin-Regel“ fügen.



Bei der Polamidon-Synthese von *Bockmühl* und *Ehrhart* wird Diphenyl-acetonitril (VIII) mit Dimethylamino-2-chlorpropan (IX) umgesetzt. Das dabei durch teilweise „Wanderung“ der Methyl-Gruppe entstehende Isomergemisch der Nitrile läßt sich durch ihre unterschiedliche Reaktionsfähigkeit bei der nachfolgenden Grignardierung zum Äthylketon leicht trennen.



Wie weit diese beiden Verbindungsklassen, die man nach ihren wichtigsten Vertretern als Pethidin [Dolantin*])]-Klasse und Methadon [Polamidon*])]-Klasse bezeichnen könnte, in das Monopol des Morphins eingebrochen sind, mögen folgende Zahlen der Weltproduktion für 1951 zeigen¹⁴⁾:

Morphin:	72000 kg; davon wurden 85% (61300 kg) auf Codein und 10% (7200 kg) auf halbsynthetische Morphin-Derivate weiterverarbeitet, so daß nur 5% (3600 kg) als Morphin selbst in den (legalen) Verkehr kamen.
Pethidin (Dolantin):	(Für Deutschland, Frankreich, Niederlande, Großbritannien und USA) 11400 kg (1949: 6660 kg).
Methadon (Polamidon):	(nur USA und Großbritannien) 428 kg (1949: 210 kg).

Hierzu kommt noch aus der durch die *Grewesche* Synthese zugänglich gewordenen Morphinan-Reihe das 3-Oxy-N-methylmorphinan (II) [Levorphan, Dromoran*]), über dessen Produktion noch keine Zahlen verfügbar sind.

Konstitution und Wirkung

Diese Erfolge der Synthese haben neben der großen Bereicherung des Arzneischatzes auf diesem therapeutisch so wichtigen Gebiet auch der theoretischen Forschung ein weites Feld eröffnet. Es war nun möglich, an Hunderten von Verbindungen von zum Teil recht abweichender Konstitution (Morphinan-Klasse, Pethidin-Klasse und Methadon-Klasse) die pharmakodynamischen Wirkungen

vergleichsweise zu prüfen, die gemeinsamen Wirkungen herauszuheben und auch das ebenso reizvolle wie schwierige Problem von Konstitution und Wirkung zu studieren. Die bisherigen Ergebnisse dieser Forschungen lassen sich vielleicht in folgende Sätze zusammenfassen: 1.) Man kann zwischen spezifischen und unspezifischen Wirkungen unterscheiden. 2.) Die spezifischen Wirkungen sind sehr konstitutionsempfindlich. 3.) Das Parallelgehen der spezifischen Wirkungen in den verschiedenen Verbindungsklassen weist trotz verschiedener Wirkungsstärke der einzelnen Verbindungen auch auf etwas Gemeinsames in den spezifisch beeinflussten Funktionen trotz ihrer scheinbaren Verschiedenheit (Schmerz, Atmung, Darmmotorik usw.) hin.

Als spezifische Wirkungen¹⁵⁾ sind diejenigen zu bezeichnen, die in ihrer Gemeinsamkeit nur dem Morphin und den wirkungsverwandten synthetischen Verbindungen zukommen und die in ihrer Wirkungsstärke bei den verschiedenen Verbindungen einander parallel verlaufen. Hierher gehören u. a. die analgetische Wirkung, die dämpfende Wirkung auf die Atmung und die Hemmwirkung auf den Peristaltikreflex des Darmes; je stärker eine Verbindung analgetisch wirkt, umso stärker dämpft sie auch Atmung, Peristaltikreflex usw. Ein weiteres Kennzeichen für die spezifischen Wirkungen ist, daß sie alle durch ebenfalls spezifische Antagonisten aufgehoben werden. Das N-Allyl-nor-morphin hebt z. B. nicht nur die analgetische Wirkung, sondern in gleicher Weise auch die Atemlähmung und Peristaltikhemmung durch Morphin und die synthetischen Morphin-ähnlich wirkenden Analgetica auf.

Unspezifische Wirkungen sind solche, die auch in anderen Verbindungsklassen vorkommen, die einander nicht parallel gehen und die durch Allyl-morphin nicht aufgehoben werden. Dazu gehören z. B. eine zentrale Erregungswirkung, die beim Tier die Toxizität bestimmt und bei Überdosierung unter Krämpfen zum Tode führt, eine „Atropin-ähnliche“ spasmolytische Wirkung, die den Morphinan-Derivaten fehlt, dagegen bei dem analgetisch viel schwächer wirksamen Dolantin besonders ausgeprägt ist, oder eine lokalanästhetische Wirksamkeit, welche die Morphinan-Derivate ebenfalls nicht besitzen, die dagegen in beachtlichem Maße Verbindungen der Pethidin- oder Methadonklasse zukommt.

Besonders bemerkenswert ist die große Konstitutionsempfindlichkeit der spezifischen Wirkungen¹⁶⁾. Schon eine geringe Änderung an der Molekel kann diese vollkommen aufheben. Ein auch praktisch bedeutsames und besonders eindrucksvolles Beispiel ist hier in der Morphinan-Klasse der Ersatz der N-Methyl-Gruppe durch eine N-Allyl-Gruppe. Diese geringfügige Variation führt nicht nur zum Verlust der spezifischen Wirkungen, sondern wandelt den Agonisten in einen spezifischen Antagonisten um¹⁷⁾. Die Allyl-Gruppe führt zu einer stärkeren Haftfestigkeit am spezifischen Substrat und hebt durch Verdrängung des Agonisten dessen Wirkung auf, da sie selbst überraschenderweise praktisch unwirksam ist. Wichtig ist dabei, daß sich dieser Antagonismus nicht nur auf die konstitutionell so nahe verwandten Verbindungen der Morphinan-Klasse, sondern auch auf die spezifischen Wirkungen der Pethidin- und Methadon-Klasse erstreckt. Dies weist bereits auf einen gemeinsamen Angriffspunkt für die spezifischen Wirkungen aller Morphin-ähnlich wirkenden Analgetica hin.

¹¹⁾ M. Bockmühl, G. Ehrhart u. O. Schaumann, Liebigs Ann. Chem. 561, 52 [1949].

¹²⁾ F. Bergel, Chem. and Ind. 1949, 407.

¹³⁾ A. Gero, Science [New York] 119, 112 [1954].

¹⁴⁾ Bull. on Narcotics 5, Nr. 1, 48 [1953].

* Warenzeichen.

¹⁵⁾ O. Schaumann, Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 216, 48 [1952].

¹⁶⁾ O. Schaumann, Arzneimittel-Forsch. 4, 115 [1954].

¹⁷⁾ C. Unna, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 79, 27 [1943]; vgl. a. bezgl. Allyl-nor-codein: J. Pohl, Z. exp. Path. u. Therap. 17, 370 [1915].

Ein besonderer Fall von „Konstitutionsempfindlichkeit“ sind die optischen Isomeren, die erst durch die Synthesen zugänglich geworden sind. Die spezifische Wirksamkeit des D-Methadons ist etwa 30mal geringer als die des L-Methadons; das D-3-Oxy-N-methyl-morphinan ist praktisch unwirksam, während das L-Isomere in seinen spezifischen Wirkungen das Morphin ganz wesentlich übertrifft. Dieses auch bei anderen Alkaloiden bekannte Verhalten der optischen Isomeren läßt einige allgemeine Schlüsse bezüglich des Wirkungsmechanismus zu¹⁸⁾. Pasteur wies schon 1886 in einer Diskussionsbemerkung zu einem Vortrag von Piutti¹⁹⁾ über den verschiedenen Geschmack der optischen Isomeren des Asparagins darauf hin, daß die optischen Isomeren der gleichen Verbindung für sich allein zwar vollkommen gleiche chemische Eigenschaften zeigen, daß aber beim Zusammentreten mit asymmetrisch aufgebauten Rezeptoren Verbindungen mit verschiedenen chemischen Eigenschaften und daher auch verschiedener Wirksamkeit entstehen müssen. Man kann aus diesem Schluß Pasteurs auch folgende Konsequenz ziehen: Wenn optisch isomere Verbindungen Unterschiede in ihrer Wirksamkeit zeigen, dann muß ihr Wirkungsmechanismus auf einer Bindung irgendwelcher Art an ein ebenfalls spezifisch aufgebautes Substrat beruhen. Da der Angriffspunkt des Morphins und wirkungsverwandter Verbindungen mit größter Wahrscheinlichkeit in Zwischenneuronen (Nervenzellen) oder Synapsen afferenter (zuführender) Nervenbahnen zu suchen ist^{15, 20, 21)}, kann man als Wirkungsmechanismus eine Beeinflussung vorläufig noch unbekannter spezifischer Fermentsysteme oder Überträgerstoffe an diesen Stellen annehmen.

Dadurch unterscheidet sich die Wirkungsweise dieser Analgetica prinzipiell von dem Wirkungsmechanismus anderer die nervösen Funktionen beeinflussender Pharmaca: der Narkotika und der Lokalanästhetica. Die narkotische Wirkung der optischen Isomeren des sek. Butylalkohols^{22, 23)} und verschiedener Barbitursäure-Derivate^{24–26)} zeigt keine derartigen Unterschiede. In der Gruppe der Lokalanästhetica konnte King bei den optischen Isomeren des β -Eucains und des β -Isoeucains ebenfalls keine Unterschiede in der lokalanästhetischen Wirksamkeit feststellen. Es ist daher anzunehmen, daß Narkose und Lokalanästhesie durch rein physikalisch-chemische Beeinflussung von nervösen Strukturen (vermutlich von Grenzmembranen) zustande kommen, eine spezifische chemische Bindung dagegen hier nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Die große Spezifität bei den Morphin-ähnlich wirkenden Analgetica, sowohl bezüglich Wirkung wie auch bezüglich Konstitution, weist — wie bereits erwähnt — darauf hin, auch bezüglich der beeinflussten Funktionen, so verschieden sie zunächst auch zu sein scheinen, nach einer Zusammengehörigkeit zu suchen.

Gesamtwirkungsbild der Analgetica vom Morphin-Typus

Wenn man von der wichtigsten Wirkung, der Schmerztstillung, ausgeht, so gibt es wohl keinen Zweifel, daß dem Schmerz in allen seinen Erscheinungsformen die für das

Leben des Organismus außerordentlich wichtige Aufgabe zukommt, vor drohenden Schädigungen zu warnen und zu schützen. Dem unwillkürlichen Abwehrreflex ist dabei das bewußte, äußerst unlustbetonte warnende Schmerzgefühl beigeordnet, das zweckmäßige — manchmal auch unzweckmäßige — willkürliche Abwehrhandlungen veranlaßt.

Auch die durch die Analgetica vom Morphin-Typus hemmend beeinflusste Funktion der Atmung hat eine ähnliche schützende, „protektive“ Aufgabe. Sie sorgt dafür, daß die p_H -Werte unserer Körpersäfte konstant gehalten werden und verhindert durch Entfernung eines Kohlensäure-Überschusses eine mit dem Leben nicht vereinbare Verschiebung nach der sauren Seite. Der zunächst unbewußten Automatik dieser Funktion ist, wenn sie an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit angelangt ist, das subjektiv wahrgenommene Warnungsgefühl der „Atemnot“ beigeordnet, das sich bis zum unerträglichen Erstickungsgefühl steigern kann und uns zwingt, eine weitere Erhöhung der Kohlensäure-Produktion durch Arbeitsleistung einzustellen.

Auch am Kreislauf kennt man solche Warnungsgefühle, die vor einer Überlastung des Herzens schützen sollen. Wenn die Leistungssteigerung des Herzens ihre physiologische Grenze zu überschreiten droht, dann tritt als erste Warnung das unangenehme Gefühl von „Herzklopfen“ auf, das sich in pathologischen Fällen zur quälenden „Herzangst“ und schließlich zur furchtbaren Todesangst steigern kann.

Alle diese „protektiven“ Funktionen — von einer Ausführung weiterer muß hier abgesehen werden — werden durch Morphin und die wirkungsähnlichen Verbindungen in spezifischer und quantitativ parallel laufender Weise gedämpft. Dabei ist charakteristisch und für die Möglichkeit einer therapeutischen Verwendung ausschlaggebend, daß durch kleine Dosen, wie sie therapeutisch gebraucht werden, zunächst der subjektiv wahrgenommene unlustbetonte Anteil (Schmerzgefühl, Atemnot, Kreislaufangst) gedämpft oder aufgehoben wird, während die automatische Funktion (Schmerzreflex oder Atmungsregulation) noch unbeeinflusst bleibt. Große, etwa 10–50mal höhere Dosen heben dann auch die automatischen Schutzfunktionen auf und fallen dadurch bereits in den „toxischen“ Bereich. Besonders hervorzuheben ist, daß alle „epikritischen“ Sinnesempfindungen (Gesicht, Gehör, Getast) dabei nicht beeinflusst werden; es werden spezifisch nur die „protektiven“ Funktionen gehemmt.

Die große Spezifität in Konstitution und Wirkung der Morphin-ähnlich wirkenden Analgetica und die spezielle Aufgabe der durch sie spezifisch beeinflussten Funktionen führt fast zwangsläufig zu dem Schluß, auch physiologisch diese Funktionen zu einem gesonderten System zusammenzufassen, das man entsprechend seiner Aufgabe als „protektives System“ bezeichnen könnte²⁷⁾. Die Morphin-ähnlich wirkenden Analgetica würden diesem System gegenüber als spezifische Hemmstoffe eine ähnliche Rolle spielen wie etwa Atropin und verwandte Verbindungen gegenüber dem parasympathischen Anteil des vegetativen Nervensystems.

Die analgetische Wirkung ist demnach nur eine Teilfunktion dieser allgemeinen antiprotektiven Wirkung des Morphin und der Morphin-ähnlich wirkenden synthetischen Verbindungen. Die manchmal erwünschten, häufig aber auch unerwünschten Wirkungen auf andere Teile des protektiven Systems dürfen daher im pharmakodynamischen Sinne nicht als „Nebenwirkungen“ bezeichnet werden. Sie gehören untrennbar zum gesamten Wirkungsbild dieser Verbindungen.

²⁷⁾ O. Schaumann, Naturwiss. 41, 96 [1954].

¹⁸⁾ O. Schaumann, Scientia pharmac. 21, 342 [1953].
¹⁹⁾ Piutti, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 103, 134 [1886].
²⁰⁾ A. Wikler, Pharmacol. Rev. 2, 436 [1950].
²¹⁾ O. Schaumann, J. Mount Sinai Hosp. 19, 154 [1952].
²²⁾ T. Viditz, Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 172, 668 [1933].
²³⁾ Th. Butler u. H. J. Dickson, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 69, 225 [1940].
²⁴⁾ Hsueh u. Marvel, J. Amer. chem. Soc. 50, 855 [1928].
²⁵⁾ Kleiderer u. Shonle, ebenda 56, 1772 [1934].
²⁶⁾ Sobotka, Holzman u. Kahn, ebenda 54, 4697 [1932].

Es scheint daher aussichtslos, in dieser Körperklasse nach Verbindungen zu suchen, die nur analgetisch wirken, ohne die anderen Teilwirkungen zu besitzen. Ebenso ist die Aussicht sehr gering, jemals Analgetica von diesem Wirkungstyp zu finden, denen jede Suchtgefahr fehlt. Denn die Dämpfung des stark unlustbetont erlebten

Anteils des — eventuell pathologisch übererregbaren — protektiven Systems führt zum gefährlich verlockenden Gefühl einer Euphorie, das zum hemmungslosen Mißbrauch dieser sonst so segensreichen Pharmaca verführen kann.

Eingeg. am 9. Okt. 1954 [A 625]

Farbe und Konstitution von Komplexverbindungen der Übergangselemente

Von Prof. Dr. HERMANN HARTMANN und Dr. HANS LUDWIG SCHLÄFER

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt/Main

Nach einem Überblick über ältere Deutungsversuche werden Ergebnisse quantentheoretischer Betrachtungen am Beispiel der Cr^{3+} -Komplexe dargestellt. Bekannte Spektren zwei- und dreiwertiger Ionen werden vom Standpunkt der Theorie aus gedeutet. Die Komplexbildungstendenz läßt sich durch Erweiterungen der elementaren elektrostatischen Theorie verstehen.

Einleitung

Die Komplexverbindungen der Übergangsmetalle sind ein besonders günstiges Objekt für Untersuchungen über Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution, weil bei ihnen einerseits eine große Mannigfaltigkeit oft prächtiger visueller Farben beobachtet wird und andererseits systematische Variationen unter Erhaltung des Bauprinzipis chemisch leicht möglich sind. Seit den grundlegenden Arbeiten A. Werners sind zahlreiche Untersuchungen über die Absorptionsspektren isolierter und gelöster Komplexverbindungen der genannten Art ausgeführt worden. J. Shibata¹⁾, R. Tsuchida²⁾ und ihre Mitarbeiter, ferner A. v. Kiss³⁾ und Mitarbeiter sowie R. Samuel⁴⁾ und Mitarbeiter haben aus den erhaltenen Befunden phänomenologische Regeln abzuleiten versucht. Elektronentheoretische Deutungen sind von G. Joos⁵⁾ und O. Deutschbein⁶⁾ sowie von D. M. Bose und S. Datta⁷⁾ versucht worden. Zu einer befriedigenden Lösung der angeschnittenen Probleme haben alle diese Arbeiten nicht geführt. Das hat nicht zum wenigsten seinen Grund darin, daß die publizierten Absorptionsspektren von Komplexsalzen in Lösungen nicht immer einer kritischen Betrachtung Stand halten. Vielfach sind von den Autoren der Lösungszustand des Salzes und die Tatsache, daß je nach den Konzentrations- und Aciditätsbedingungen sehr verschiedene Ionentypen in Lösung vorliegen können, nur ungenügend beachtet worden.

Die Absorptionsspektren von Komplexsalzen der Übergangselemente weisen im Spektralbereich $\lambda = 2000\text{--}8000 \text{ \AA}$ in der Regel Banden recht verschiedener Intensität auf. Im langwelligen Bereich $\lambda > 3000 \text{ \AA}$ beobachtet man meistens eine oder mehrere Absorptionsbanden, für die $\log \epsilon$, bei Verwendung der üblichen Maßeinheiten⁸⁾, Werte zwischen etwa 0,5 und 2 besitzt. Im kurzwelligen Bereich $\lambda < 3000 \text{ \AA}$ liegen Banden mit $\log \epsilon \sim 3\text{--}4$. Die lang-

welligen schwachen Banden wurden bereits von Tsuchida und Shibata Elektronenübergängen innerhalb der unaufgefüllten Zwischenschale des Zentralions zugeordnet. Die kurzwelligen intensiven Banden wurden von den japanischen Forschern sowie von E. Rabinowitsch⁹⁾ und M. Linhard und Mitarbeitern¹⁰⁾ als Elektronenübergangsbanden gedeutet. Es soll also bei Lichtabsorption in diesen Banden ein Elektronenübergang zwischen Zentralion und Liganden stattfinden, wie er erstmals von J. Franck und G. Scheibe¹¹⁾ bei den Halogen-Ionen in wäßriger Lösung gefunden worden ist. Wir werden auch im folgenden die langwelligen und die kurzwelligen Banden getrennt behandeln und uns in erster Linie mit den langwelligen schwachen Banden beschäftigen.

In neuerer Zeit wurde eine Reihe von ausgezeichneten experimentellen Untersuchungen der Absorptionsspektren von Komplexsalzen des Kobalts und des Chroms von M. Linhard und Mitarbeitern¹⁰⁾ publiziert. In der ersten dieser Arbeiten^{10a)} hat M. Linhard zeigen können, daß selbst bei dem Prototyp der starken Komplexe, nämlich beim Kobalt(III)-hexammin-Ion $[\text{Co}^{III}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ einzelne Banden dem Zentralion und einzelne Banden den Liganden zugeordnet werden können. Diese Erkenntnis hat theoretische Untersuchungen ausgelöst, über die wir im nächsten Abschnitt zusammenfassend berichten. Im Anschluß daran sind experimentelle Untersuchungen angestellt worden, die zusammen mit den Arbeiten von Linhard eine Prüfung der theoretischen Vorstellungen möglich gemacht haben. Die wesentlichen Resultate werden im zweiten Abschnitt dieses Aufsatzes dargestellt. Im dritten Abschnitt wird das Bindungsproblem bei Komplexionen im Zusammenhang mit der entwickelten Theorie diskutiert.

I. Quantenmechanische Theorie der Lichtabsorption von Komplexsalzen der Übergangselemente

Über den Mechanismus der Bindung der Liganden eines Komplexions an das Zentralion sind zwei Vorstellungen entwickelt worden.

1.) Nach A. Magnus¹²⁾ soll sowohl bei Anlagerungs- wie bei Einlagerungskomplexen der Zusammenhalt des Komplexions durch elektrostatische Kräfte zwischen den

¹⁾ J. Shibata, J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo, 1915–21, J. chem. Soc. Japan 1915–1922.

²⁾ R. Tsuchida: Absorption Spectra of Coordination Compounds I, II, III, IV, Bull. Chem. Soc. Japan 13, 388, 436, 471 [1938]; 15, 427 [1940]. Ferner zahlreiche andere Arbeiten.

³⁾ A. v. Kiss u. Mitarb., Acta chem. mineralog. physica [Szeged] 7, 119 [1939]; Z. physik. Chem. (A) 180, 117 [1937]; 186, 239 [1940]; Z. anorg. Chem. 235, 407 [1937]; 244, 98 [1940]; 245, 355 [1940]; 246, 28 [1941].

⁴⁾ R. Samuel u. Mitarb., Trans. Faraday Soc. 31, 423 [1935]; Z. physik. Chem. (B) 22, 424 [1933]; 70, 59 [1931].

⁵⁾ G. Joos, Ann. Physik. 87, 1076 [1926]; Ergebn. exakten Naturwiss. 18, 78 [1939]; Physik. Z. 29, 117 [1928] sowie andere Arbeiten.

⁶⁾ O. Deutschbein, Z. Physik. 77, 489 [1932] und andere Arbeiten.

⁷⁾ D. M. Bose u. S. Datta, Z. Physik 80, 376 [1932].

⁸⁾ ϵ = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient, c = Konz. in mol/l, E = Extinktion, d = Schichtdicke in cm.

$E = 10 \log \frac{J_0}{J}$; $\epsilon = \frac{E}{c \cdot d}$

⁹⁾ E. Rabinowitsch, Rev. mod. Physics 14, 112 [1942].

¹⁰⁾ M. Linhard u. Mitarb., a) Z. Elektrochem. 50, 224 [1944]; b) Z. anorg. Chem. 262, 328 [1950]; c) ebenda 263, 233 [1950]; d) ebenda 264, 321 [1951]; e) ebenda 266, 49 [1951]; f) ebenda 266, 73 [1951]; g) ebenda 267, 113 [1951]; h) ebenda 267, 121 [1951].

¹¹⁾ J. Franck u. G. Scheibe, Z. physik. Chem. 13, 22 [1928]. J. Franck u. F. Haber, S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl. 250, [1931].

¹²⁾ A. Magnus, Z. anorg. Chem. 124, 292 [1922].