

118. A. Werner: Über den räumlichen Stellungswechsel bei Umsetzungen von raumisomeren Verbindungen.

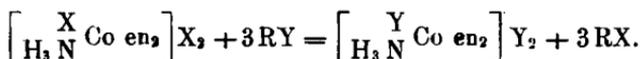
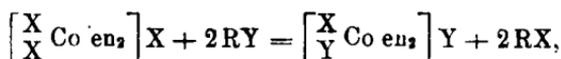
(Eingegangen am 13. März 1911.)

Gelegentlich einer größeren Untersuchung über die Konfigurationsformeln von stereoisomeren Kobaltiakten zeigte es sich, daß bei Substitutionsreaktionen, ferner beim Eintritt von Ammoniak, Wasser usw. in komplexe Radikale, wobei direkt an das Metall gekettete Säurereste ionogene Funktion erhalten, und endlich auch beim Austritt von Wasser, Ammoniak usw. aus komplexen Radikalen, wobei ionogen gebundene Säurereste in direkte Bindung zum Metallatom treten, recht häufig Konfigurationsänderungen in dem Sinne eintreten, daß die neu in das komplexe Radikal eintretenden Gruppen nicht die räumlichen Stellungen der ausgetretenen Gruppen einnehmen.

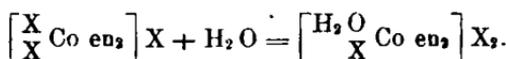
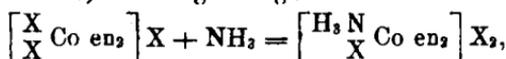
Zur vollständigen Klarlegung dieser auffälligen Erscheinungen mußte ein großes experimentelles Material gesammelt werden, so daß wir nun über zwanzig Paare stereoisomerer Kobaltiakreihen der allgemeinen Formel: $[A_3Co en_2]X_n$ verfügen, an denen die Umsetzungen studiert worden sind. Wir haben die Reihen mit dem gemeinschaftlichen Rest: $[Co en_2]$, darum gewählt, weil, infolge der Beständigkeit der Bindung der beiden Äthylendiaminmoleküle an Kobalt, die Reaktionsverhältnisse der Verbindungen viel einfacher sind.

Um die in Betracht kommenden Reaktionen zu charakterisieren, möge im folgenden jeder Reaktionstypus durch zwei Formulierungen veranschaulicht werden.

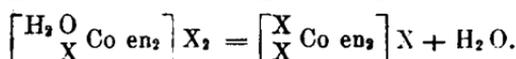
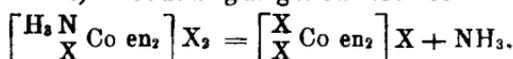
a) Substitutionsreaktionen.



b) Einlagerungsreaktionen.



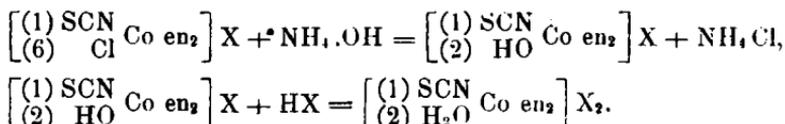
c) Verdrängungsreaktionen.



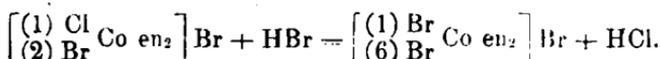
Zur Illustration der räumlichen Stellungsänderungen bei diesen chemischen Umsätzen mögen folgende Beispiele dienen. Vorausgeschickt werde aber noch, daß unter 1.2- oder *cis*-Formen diejenigen Isomeren zu verstehen sind, in denen sich die beiden Gruppen A von $[A_2Co en_2]X_2$ in Kantenstellung der oktaedrischen Anordnung befinden und unter 1.6- oder *trans*-Formen die Isomeren, in denen die beiden-Gruppen A in Diagonalstellung der oktaedrischen Anordnung stehen.

a) Substitutionsreaktionen.

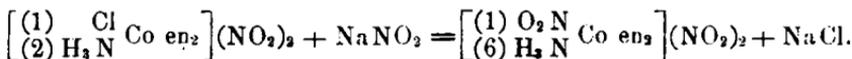
1. Läßt man konzentriertes wäßriges Ammoniak auf 1.6-Chloro-isorhodanato-diäthylendiamin-kobaltisalze einwirken, so erhält man Salze der 1.2-Hydroxo-isorhodanato-diäthylendiamin-kobaltreihe, die in Form von Aquosalzen isoliert werden können:



2. Löst man *cis*-Chloro-bromo-diäthylendiamin-kobaltibromid in warmer Bromwasserstoffsäure auf, so bildet sich quantitativ 1.6-Dibromo-diäthylendiamin-kobaltibromid:

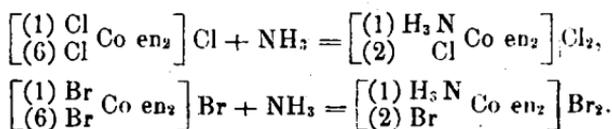


3. Behandelt man 1.2-Chloro-ammin-diäthylendiamin-kobaltinitrit mit Natriumnitrit in verdünnter Lösung, so entsteht neben 1.2-Nitro-ammin-diäthylendiamin-kobaltinitrit ziemlich viel 1.6-Nitro-ammin-diäthylendiamin-kobaltinitrit:

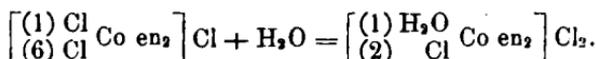


b) Einlagerungsreaktionen.

1. Wirkt konzentriertes wäßriges Ammoniak auf 1.6-Dichloro- oder 1.6-Dibromo-diäthylendiamin-kobaltisalze ein, so entstehen nahezu quantitativ 1.2-Chloro-ammin- und 1.2-Bromo-ammin-diäthylendiamin-kobaltisalze:

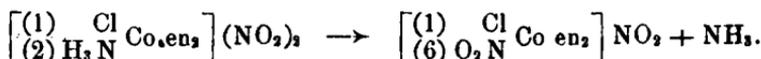


2. Löst man 1.6-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltchlorid in Wasser, so bildet sich 1.2-Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltchlorid:

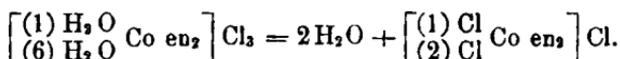


c) Verdrängungsreaktionen.

1. Erwärmt man 1.2-Chloro-ammin-diäthylendiamin-kobaltinitrit in konzentrierter wäßriger Lösung, so entsteht 1.6-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobaltinitrit:



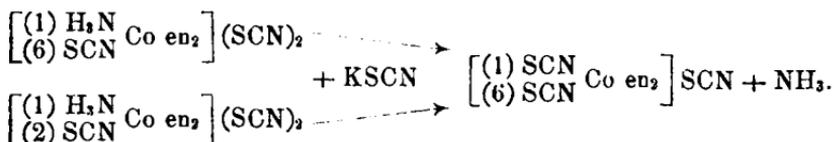
2. Bewahrt man 1.6-Diaquo-diäthylendiamin-kobaltchlorid auf, so färbt es sich mit der Zeit dunkler und geht zum Schluß in 1.2-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltchlorid über:



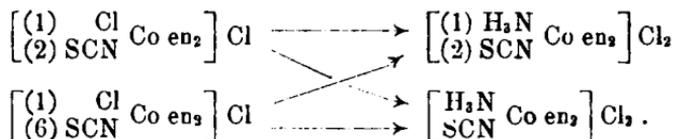
Reaktionen, bei denen solche Umlagerungen eintreten, könnten noch viele aufgezählt werden; da dadurch aber für unsere Entwicklungen nichts Neues gewonnen würde, so verzichte ich darauf.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Umlagerungsvorgänge könnten nun vom Gesichtspunkte aus betrachtet werden, daß sie darum erfolgen, weil durch die Umlagerung die stabileren Formen der Stereoisomeren entstehen. Eine solche Auffassung könnte uns, wenn sie richtig wäre, über die Richtung der Umlagerungstendenz orientieren, würde aber über die Art und Weise, wie die Umlagerung erfolgt, nichts aussagen. Es ist jedoch zu bemerken, daß die Tatsachen der Annahme, daß diese Umlagerungsvorgänge zu den stabileren Isomeren führen, widersprechen. Die betreffenden Reaktionen führen nämlich ebenso häufig aus der *cis*- in die *trans*-Reihe, wie umgekehrt. Ferner ist hervorzuheben, daß unter Umständen die Umlagerungen derart sind, daß sich Paare von Stereoisomeren gewissermaßen entgegengesetzt verhalten. So entsteht z. B. aus der 1.6-Dichloro-diäthylendiaminreihe mit Kalilauge (1:10) fast quantitativ 1.2-Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltisalz, während aus der stereoisomeren 1.2-Dichloro-diäthylendiaminreihe mit konzentriertem Ammoniak fast quantitativ die 1.6-Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltreihe erhalten wird. In anderen Fällen erfolgt die Umwandlung ganz nach einer Richtung. So entsteht z. B. sowohl aus 1.2- als auch 1.6-Isorhodanato-

amin-diäthylendiamin-kobaltisalzen beim Erwärmen mit Rhodankalium ausschließlich 1.6-Diisorhodanato-diäthylendiamin-kobaltsalz:



In wieder anderen Fällen führen die Reaktionen bei beiden Stereoisomeren zu einem Gemisch der stereoisomeren Reaktionsprodukte. So bilden sich z. B. aus 1.2- und 1.6-Chloro-isorhodanato-diäthylendiaminsalz mit flüssigem Ammoniak die stereoisomeren 1.2- und 1.6-Isorhodanato-amin-diäthylendiamin-kobaltsalze in etwa gleichem Verhältnis:



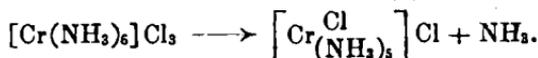
Aus diesen und anderen ähnlichen experimentellen Ergebnissen folgt, daß die sterischen Umformungen bei diesen Reaktionen von der größeren oder geringeren Stabilität der Endprodukte, wenn überhaupt, jedenfalls nur in beschränktem Maße abhängig sind.

Wir wenden uns nun der Frage zu, in welcher Weise diese räumlichen Umlagerungen zustande kommen. Daß wir mit der Vorstellung, die gewöhnlich zur Erklärung von Substitutionsreaktionen gebraucht wird, nicht auskommen, ist ohne weiteres klar.

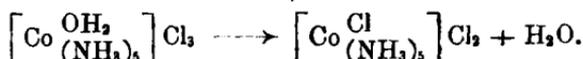
Nach dieser Vorstellung erfolgt die Substitution in der Weise, daß die Gruppe, welche substituiert wird, durch die Substitutionsreaktion vermittelnde Reagens zuerst aus dem Molekülverband herausgelöst wird und die substituierende Gruppe dann in die entstandene Lücke eintritt. Es sollte der Substituent somit an denjenigen räumlichen Ort treten, den die substituierte Gruppe besetzt hatte, was im Widerspruch mit den oben dargelegten Reaktionsverhältnissen steht. Wir müssen somit nach einer anderen Vorstellung suchen, und diese ergibt sich auf Grund von Beobachtungen der folgenden Art, die einen ganz neuen Einblick in den tatsächlichen Verlauf der Ersatzreaktionen gewähren.

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß die verschiedenen Salze der Hexamin-chromreihe, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, einen eigentümlichen Unterschied in ihrem Verhalten zeigen. Während nämlich das Nitrat und das Sulfat der Reihe vollkommen beständig sind und sich auch beim Aufbewahren nicht verändern, ist das Chlorid nur recht

schwierig zu erhalten, weil es sehr leicht ein Molekül Ammoniak abgibt und in Chloro-pentammin-chromchlorid übergeht, welcher Vorgang sich auch beim Aufbewahren des Salzes fortsetzt:



Ähnliche Unterschiede finden sich bei Aquosalzen. Das Aquo-pentammin-kobaltsulfat ist z. B. vollkommen beständig, während das Chlorid beim Aufbewahren schon nach kurzer Zeit in Chloro-pentammin-kobaltichlorid übergegangen ist:



Ein ähnliches verschiedenes Verhalten haben wir in vielen Fällen festgestellt, von denen einige Erwähnung finden mögen.

1. Von den Chloro-ammin-diäthylendiamin-kobaltsalzen, $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{H}_3\text{N} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_2$, zeichnen sich z. B. das Nitrit und das Rhodanat dadurch aus, daß sie in konzentrierter wäßriger Lösung schon bei schwachem Erwärmen Ammoniak abgeben, während die anderen Salze auch beim Sieden kein Ammoniak verlieren.

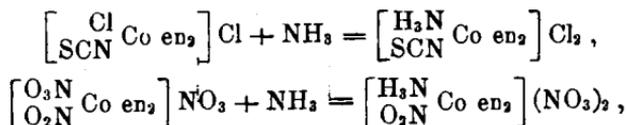
2. Diaquo-tetrammin-kobaltsulfat, $\left[\text{Co} \begin{array}{c} (\text{OH}_2)_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] (\text{SO}_4)_2$, kann unbeschränkt aufbewahrt werden, während das Bromid und das Chlorid schon nach kurzer Zeit vollständig in $\left[\begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{Br}_2$ und $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{Cl}_2$ übergegangen sind.

Auch Umwandlungserscheinungen der folgenden Art haben wir beobachtet. Von den Salzen der *trans*-Dichlororeihe: $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$ zeichnet sich das Rhodanat dadurch aus, daß es beim Aufbewahren seine grüne Farbe verliert und bräunlich mißfarbig wird. Das Veränderungsprodukt ist dadurch entstanden, daß der Rhodanrest in direkte Bindung zum Kobalt getreten ist:



Zum Schluß seien noch Reaktionen erwähnt, die das verschiedene Verhalten von direkt an das Metall geketteten Säureresten illustrieren. Während Chloro-isorhodanato-diäthylendiamin-salze, mit flüssigem Ammoniak behandelt, quantitativ in Isorhodanato-ammin-diäthylendiamin-salze übergehen und Nitrat-

nitro-diäthylendiamin-salze bei der gleichen Behandlung quantitativ Nitro-ammin-diäthylendiamin-salze liefern:



werden Diisorhodanato- und Dinitro-diäthylendiamin-kobaltsalze von flüssigem Ammoniak nicht verändert. Ähnliche Unterschiede im Verhalten gegenüber Ammoniak und Wasser sind außerordentlich häufig und für die einzelnen Verbindungsgruppen charakteristisch.

Die an den betrachteten Beispielen hervorgehobenen Erscheinungen führen zu folgenden wichtigen Schlüssen:

1. Das Zentrumatom der komplexen Radikale übt auf außerhalb der ersten Sphäre befindliche Gruppen eine anziehende Wirkung aus, welche diese Gruppen in die erste Sphäre einzubeziehen strebt.

2. Die Größe dieser Anziehung ist von der Natur der Gruppen abhängig. Damit steht in Übereinstimmung, daß sie bei denjenigen Gruppen am auffälligsten in Erscheinung tritt, deren direkte Bindung mit dem Zentrumatom sich als besonders stabil erweist, so z. B. bei den Halogenen, der Nitro- und der Rhodangruppe.

3. Da sich die anziehende Kraft des Zentrumatoms auf außenstehende Gruppen nach einer bestimmten Raumrichtung betätigen wird, so muß dadurch der Platz in der ersten Sphäre bestimmt werden, den die eintretende Gruppe besetzen wird.

4. Der Eintritt einer neuen Gruppe in die erste Sphäre einer koordinativ gesättigten Verbindung kann nur erfolgen, wenn irgend eine andere Gruppe aus dieser Sphäre austritt. Naturgemäß wird diejenige Gruppe hinausgeschoben, die am schwächsten gebunden ist, und zwar unabhängig von der Stellung, die sie in bezug auf die eintretende Gruppe einnimmt.

Aus den soeben abgeleiteten Schlüssen ergibt sich somit, daß bei diesen Ersatzreaktionen die Stellung der neu eintretenden Gruppe in bezug auf die anderen Komponenten des Molekülverbandes von der Stellung des ausgetretenen Radikals unabhängig ist. Damit erklärt sich der räumliche Stellungswechsel bei den Umsätzen von Stereoisomeren in einfacher Weise.

Es liegt auf der Hand, daß bei Reaktionen, bei denen sich die anziehende Wirkung des Zentrumatoms nach verschiedenen, für das Zustandekommen bestimmter Konfigurationen nicht äquivalenten Raumrichtungen betätigt, Gemische der Raumisomeren auftreten müssen, wie dies häufig der Fall ist.

Den Vorgang, der sich bei Ersatzreaktionen abspielt, können wir somit allgemein dahin zusammenfassen, daß eine außerhalb der ersten Sphäre befindliche Gruppe, die nicht notwendigerweise schon zum Molekül gehören muß, infolge der Affinitätswirkung des Zentrumsatoms in die erste Sphäre des Moleküls eintritt, wodurch eine andere Gruppe gezwungen wird, aus dieser Sphäre auszutreten. Die räumlichen Stellungen der ein- und austretenden Gruppen sind von einander unabhängig.

Ein neues Moment tritt in unsere Betrachtungen ein, wenn wir Substitutionsreaktionen betrachten, die nach dem Schema:



verlaufen. Es läßt sich für diese Fälle experimentell zeigen, daß intermediär Additionsverbindungen entstehen, die unter Umständen recht beständig sind. Diese Additionsverbindungen führen einerseits zu einer Lockerung der Bindung der Gruppe X, die substituiert werden soll, und andererseits entsprechen die Additionsprodukte konstitutionell den bei Ersatzreaktionen schon besprochenen Verbindungen, so daß sich der weitere Verlauf der Substitutionsreaktionen (nach Bildung der Additionsverbindungen) dem allgemeinen Reaktionsschema der Ersatzreaktionen anpaßt.

Zunächst mögen einige Beispiele angeführt werden, in denen Additionsverbindungen als Zwischenprodukte von Substitutionsreaktionen isoliert werden konnten.

Aus den beiden stereoisomeren Isorhodanato-aquo-diäthylen-diamin-Reihen, $\left[\begin{smallmatrix} \text{SCN} \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_2$, erhält man mit Silbersalzen gut krystallisierende und recht beständige Silbersalze: $\left[\begin{smallmatrix} \text{AgSCN} \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_3$, die erst beim Kochen Rhodansilber ausscheiden.

trans-Chloro-isorhodanato-diäthylen-diamin-kobalt-nitrat: $\left[\begin{smallmatrix} \text{SCN} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{NO}_3$, gibt das Silbernitrat-Additionsprodukt, $\left[\begin{smallmatrix} \text{SCN} \\ \text{AgCl} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] (\text{NO}_3)_2$, das man in kaltem Wasser auflösen und mit Salpetersäure wieder ausfällen kann. Erhitzt man es in Lösung, so fällt Chlorsilber aus. Behandelt man $[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]\text{Cl}$ mit Silbernitrat, so entsteht die Additionsverbindung: $[\text{AgCl}_2\text{Co en}_2] \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NO}_3 \end{smallmatrix}$, die beim Erhitzen mit Wasser Chlorsilber abscheidet. Es bilden sich somit bei diesen Substitutionsreaktionen zuerst Additionsverbindungen, aus denen das koordinativ gebundene Chlorsilber und Rhodansilber nachträglich abgespalten wird. Auch in den Fällen, wo die Isolierung von Addi-

tionsverbindungen nicht möglich ist, darf jedenfalls ihre intermediäre Bildung angenommen werden.

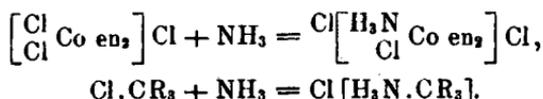
Interessant ist es, daß unter Umständen, je nach den Versuchsbedingungen, verschiedene der koordinativ geketteten Gruppen aus dem Molekülverband austreten können. Behandelt man z. B. $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{H}_3\text{N} \end{array} \text{Co en}_2 \right] (\text{NO}_2)_2$ mit Natriumnitrit, wobei als intermediäres Produkt jedenfalls $\left[\begin{array}{c} \text{NaCl} \\ \text{H}_3\text{N} \end{array} \text{Co en}_2 \right] (\text{NO}_2)_3$ entsteht, so wird in konzentrierter Lösung Ammoniak ausgeschieden und $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{O}_2\text{N} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{NO}_2$ gebildet, während in verdünnter Lösung Natriumchlorid ausgeschieden wird und $\left[\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \\ \text{H}_3\text{N} \end{array} \text{Co en}_2 \right] (\text{NO}_2)_2$ entsteht. Ganz ähnliche Reaktionsunterschiede zeigt auch Silbernitrit.

Hinzugefügt sei noch, daß auch bei diesen Substitutionsreaktionen, die ja nach unseren Entwicklungen nur spezielle Fälle von Ersatzreaktionen sind, der Bindungsort der eintretenden Gruppe vom Bindort der austretenden unabhängig ist. In der Tat konstatiert man experimentell die verschiedensten Verhältnisse. So erhält man z. B. aus 1.6-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltchlorid mit Kaliumrhodanat $\frac{1}{3}$ -*cis*- und $\frac{2}{3}$ -*trans*-Chloro-isorhodanato-diäthylendiamin-kobaltsalz; ebenso entsteht mit Natriumnitrit $\frac{1}{3}$ -*cis*- und $\frac{2}{3}$ -*trans*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobaltsalz. Aus *cis*-Chloro-ammin-diäthylendiamin-kobaltnitrit entsteht neben viel *cis*-Nitro-amminverbindung relativ wenig des *trans*-Isomeren usw. Die Erscheinungen entsprechen somit auch in dieser Beziehung vollständig den bei den anderen Ersatzreaktionen beobachteten.

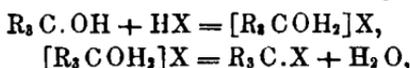
Zusammenfassend können wir den Vorgang bei den Substitutionsreaktionen in drei Phasen zerlegen. a) Bildung von Additionsverbindungen, die eine Lockerung der später austretenden Gruppe vermitteln. b) Anziehung von außerhalb der ersten Sphäre befindlichen Gruppen durch das Zentrumatom und Eintritt dieser Gruppen in die erste Sphäre. c) Austritt einer in der ersten Sphäre koordinativ geketteten Gruppe.

Nachdem im Vorgehenden eine lückenlose experimentelle Grundlage für die Erklärung der bei Umsetzungen von anorganischen Raumisomeren sich abspielenden Vorgänge und der damit verbundenen Konfigurationsänderungen gewonnen worden ist, erscheint es naheliegend, die entwickelten Vorstellungen auf die Ersatzreaktionen von orga-

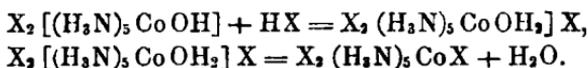
nischen Verbindungen zu übertragen. Daß eine solche Übertragung berechtigt ist, ergibt sich schon daraus, daß viele der bei organischen Verbindungen in Betracht kommenden Reaktionen den bei den anorganischen Verbindungen betrachteten vollkommen entsprechen. So stimmt z. B. die Einlagerungsreaktion von Ammoniak bei anorganischen und organischen Verbindungen vollkommen überein:



Ferner ist der Umsatz eines Alkohols mit einer Halogenwasserstoffsäure, der in folgende Einzelstadien zu zerlegen ist:



dem Übergang eines Hydroxosalzes über das Aquosalz in die Verbindung mit nicht dissoziierendem Halogenatom an die Seite zu stellen:



Daß sich auch die gewöhnlichen Substitutionsreaktionen bei anorganischen und organischen Verbindungen in übereinstimmender Weise abspielen, darf ohne weiteres angenommen werden.

Daraus ist zu schließen, daß auch bei den Umsetzungen der organischen Verbindungen der räumliche Ort, an den sich der eintretende Substituent begibt, nur abhängig sein wird von der Richtung, nach der das Zentrumatom, der Kohlenstoff, seine anziehende Wirkung ausübt, nicht aber von der Stellung der substituierten Gruppe. Betrachten wir nun einen Fall, in dem eine Hydroxylgruppe zu einem asymmetrischen Kohlenstoffatom gehört, z. B. $\begin{array}{c} \text{A} \\ \text{B} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{D} \\ \text{OH} \end{array}$, so werden die vier Flächen des die Lagerung der vier Gruppen um das Kohlenstoffatom darstellenden Tetraeders ABD, ABOH, ADOH und BDOH sein. Macht sich die anziehende Wirkung des zentralen Kohlenstoffatoms auf eine außerhalb des Tetraeders befindliche Gruppe in der Richtung einer der drei letzten Flächen geltend, so wird die entstehende neue Verbindung, z. B. die Halogenverbindung bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff, konfigurativ dem Alkohol entsprechen, von dem ausgegangen wurde. Wirkt die Anziehung aber in der Richtung der Fläche ABD, so wird das optische Spiegelbild dazu entstehen. Da sich nun in den optischen Antipoden des Alkohols die Affinitätswirkungen des Kohlenstoffatoms entsprechen müssen, so muß aus dem *d*-Alkohol das *l*-Halogenid und aus dem *l*-Alkohol das *d*-Halogenid entstehen. Ersetzen wir das Halogen wieder durch Hydroxyl, z. B.

durch Einwirkung eines Metallhydroxyds, MeOH, so wird sich intermediär eine Additionsverbindung $\left[\begin{array}{c} A & C & D \\ B & & ClMe \end{array} \right] OH$ bilden. Die Richtung der anziehenden Kraft des Zentralkohlenstoffatoms auf das Hydroxyl wird nun verschieden sein können, je nach der Natur des Metalls, welches an das Halogenatom getreten ist, weil die Affinität, welche das Metall vom Halogen beansprucht, von seiner Natur abhängig sein wird. Betrachten wir nur den Fall, in dem unter diesem Einfluß die Anziehungsrichtung des zentralen Kohlenstoffatoms vorwiegend nach einer der Flächen ABHl, ADHl oder BDHl (Hl soll Halogen bedeuten) ausgeprägt ist, so wird aus dem *l*-Halogenid der *l*-Alkohol und aus dem *d*-Halogenid der *d*-Alkohol entstehen.

Fassen wir den Gesamteffekt der erörterten Substitutionsreaktionen zusammen, so ergibt sich, daß durch diese Reaktionen eine Umwandlung des *d*-Alkohols in *l*-Alkohol und des *l*-Alkohols in *d*-Alkohol erfolgt sein wird. Das Resultat wird also eine Waldensche Umkehrung sein. Der Vorgang der Waldenschen Umkehrung findet somit auf Grund unserer Vorstellung eine einfache und sachgemäße Erklärung.

Ich verzichte hier darauf, die neue Vorstellung auf die einzelnen Fälle, in denen die Waldensche Umkehrung beobachtet worden ist, anzuwenden, und ebenso auf die Entwicklung der Gesichtspunkte, die sich für die Erklärung anderer Umlagerungserscheinungen ergeben. Die Publikation des sehr ausgedehnten experimentellen Materials, mit dessen Zusammenstellung ich beschäftigt bin, wird Gelegenheit dazu bieten.

Nachschrift. Wenige Tage nach Einsendung der vorliegenden Abhandlung an die Redaktion der »Berichte« erhielt ich von Hrn. Prof. E. Fischer die Abschrift einer von ihm der Redaktion der »Annalen« zugestellten Abhandlung. Prof. E. Fischer kommt in dieser Abhandlung zu Ansichten über die Substitutionsvorgänge und zu Vorstellungen über den Verlauf der Waldenschen Umkehrungen, mit denen die oben entwickelten in vielen Teilen übereinstimmen. Diese Übereinstimmung wird jedenfalls wesentlich dazu beitragen, einer freieren Auffassung der Affinitätsbetätigung der Elementaratome Bahn zu brechen.

Zürich, Universitätslaboratorium, März 1911.