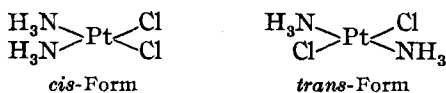


443. A. Hantzsch: Über die cis-trans-Isomerie bei den Metallsalzen vom Typus R₂MeX₂.

(Eingegangen am 22. Oktober 1926.)

Die sogen. „geometrische Isomerie“ anorganischer Verbindungen ist bekanntlich von Alfred Werner bei zahlreichen komplexen Metallsalzen von oben angeführtem Typus in Analogie zur geometrischen Isomerie der organischen Verbindungen theoretisch und experimentell begründet worden. Danach sind z. B. die zwei Dichlor-diammin-platine, (NH₃)₂PtCl₂, als plankonfigurierte Moleküle ähnlich voneinander verschieden wie z. B. Fumarsäure und Maleinsäure:



Diese bisher allgemein angenommene Auffassung ist kürzlich durch eine bemerkenswerte Arbeit von H. Hans Reihlen¹⁾ erschüttert worden, wonach von den beiden obigen Platinsalzen nur die sogen. *cis*-Form in flüssigem Ammoniak monomolar, die *trans*-Form dagegen dimolar gelöst ist. Diese Isomerien werden deshalb als Polymerien gedeutet und durch komplizierte Raumformeln veranschaulicht.

Nun sind allerdings auch nach meiner Ansicht sowohl Moleküle als auch Ionen²⁾ vom Typus ER₄, also mit vier gleichen, an die zentralen Elemente gebundenen Atomen oder Atomgruppen, tetraedrisch konfiguriert. Allein dennoch habe ich trotz der Resultate von H. Reihlen die Existenz plankonfigurierter Moleküle vom Typus R₂MeX₂ in zwei Stereoisomeren für wahrscheinlicher gehalten, als die Annahme von Polymerie 1. auf Grund von später zu entwickelnden theoretischen Erwägungen und 2. auch auf Grund der bekannten Tatsachen, daß die zwei Formen der zahlreichen Repräsentanten dieses Typus physikalisch und chemisch den *cis*- und *trans*-Äthylen-Derivaten in ihrem Verhalten zueinander viel ähnlicher sind, als dies bei der Annahme, daß die *trans*-Verbindungen dimolar seien, zu erwarten wäre. So löst sich, um nur ein Beispiel anzuführen, nach Reihlens eigenen Versuchen das bisher als *trans*-Verbindung, von Reihlen aber als dimolar angesehene Salz [Cl₂Pt(NH₃)₂] nur etwa 3-mal so schwer in Wasser als das *cis*-Salz, verhält sich also zu letzterem ganz ähnlich wie Fumarsäure zu Maleinsäure.

Ich habe daher mit Hrn. Fritz Rosenblatt untersucht, ob nicht andere Repräsentanten der Salze vom Typus [Cl₂Pt(NR₃)₂] doch in ein und demselben Lösungsmittel monomolar sind, und zwar mit dem erwarteten positiven Ergebnis. Dieses Resultat sei deshalb schon jetzt veröffentlicht, weil auf Grund der Arbeit von Reihlen die Existenz dieser *cis-trans*-Isomerie schon von verschiedenen Seiten mindestens für unwahrscheinlich gehalten wird und beispielsweise zu — allerdings erfolglosen — Versuchen geführt hat, asymmetrisch konstituierte Salze von diesem Typus unter der Annahme ihrer tetraedrischen Konfiguration in ihre aktiven Komponenten zu spalten³⁾.

¹⁾ A. 447, 211 [1926]. ²⁾ B. 59, 1096 [1926].³⁾ A. Rosenheim und W. Händler, B. 59, 1387 [1926].

Die Diamminchloride $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]$ sind für diese Versuche allerdings wegen ihrer Schwerlöslichkeit in allen üblichen Lösungsmitteln nicht geeignet; wohl aber die beiden Pyridinsalze $[\text{Cl}_2\text{PtPy}_2]$, die sich wenigstens in Phenol so leicht lösen, daß ihre Molekulargewichte mit völliger Genauigkeit bestimmt werden konnten.

Diese beiden Salze wurden nach Jörgensen⁴⁾ dargestellt und durch Ausfällen ihrer Phenol-Lösung mit Äther gereinigt. Das zunächst erhaltene *cis*-Pyridin-Salz bedarf dieser Reinigung unbedingt. Sie ist nunmehr durch die neugefundene leichte Löslichkeit in Phenol ermöglicht. Beim Auflösen des Rohproduktes in Phenol bleiben meist erhebliche schwarze Rückstände, und erst nach der Filtration wird das *cis*-Salz durch Zugabe von Alkohol und Äther in fast weißen Krystallen rein erhalten. Diese sind viel heller als die der entsprechend gereinigten *trans*-Pyridin-Verbindung. Die *trans*-Verbindung löst sich außerdem — im Unterschiede zum *cis*-Salz — leicht in Chloroform, was übrigens auch der Annahme, daß erstere dimolar wäre, widerspricht, während umgekehrt die *cis*-Verbindung leichter von Aceton aufgenommen wird. So kann das *trans*-Chlorid durch Lösen in Chloroform und nachheriges Verdunsten oder Ausfällen mit Äther gereinigt werden. Es wird dabei in stark glänzenden, gelben Krystallen erhalten, während es aus Phenol-Lösung durch Zusatz von Äther in dünneren und deshalb heller erscheinenden Nadeln krystallisiert.

Die Molekulargewichts-Bestimmungen wurden mit reinstem, farblosem Phenol nach der Gefrier-Methode von Ernst Beckmann⁵⁾ mit elektromagnetischer Rührvorrichtung ausgeführt. Der Gefrierpunkt des Phenols zeigte bei mehrmals kurz hintereinander ausgeführten Versuchen einen durch Spuren von Wasser verursachten kleinen Gang, der bei Berechnung der Resultate berücksichtigt wurde.

Molekulargewichts-Bestimmung in Phenol.

1. *cis*-Salz: Ber. Mol.-Gew. für $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{PtCl}_2$: 424. — 0.0905 g, 0.1267 g Sbst. in 15.650 g Phenol: $\Delta = 0.100^\circ, 0.135^\circ$. — 0.1310 g Sbst. in 10.274 g Phenol: $\Delta = 0.215^\circ$. — Gef. Mol.-Gew. 417, 432, 428.

2. *trans*-Salz: Ber. Mol.-Gew. für $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{PtCl}_2$: 424. — 0.0895 g, 0.0935 g Sbst. in 9.394 g Phenol: $\Delta = 0.164, 0.174^\circ$. — 0.1803 g, 0.1350 g Sbst. in 10.208 g Phenol: $\Delta = 0.302^\circ, 0.226^\circ$. — Gef. Mol.-Gew. 418, 412, 420, 421.

Auch die *trans*-Verbindung ist also in Phenol monomolar. Zur Kontrolle, daß beide Salze als solche in Phenol gelöst sind, wurden sie nach der Molekulargewichts-Bestimmung durch Äther ausgefällt und auf ihr Verhalten zu Chloroform untersucht. Beide hatten die oben angedeuteten großen Löslichkeits-Unterschiede beibehalten.

Daß in den Phenol-Lösungen die beiden Isomeren in Form von Solvaten vorhanden sind, ist natürlich für die hiermit nachgewiesene Existenz der Isomerie der beiden Salzreihen belanglos. Und die Tatsache, daß das *trans*-Salz $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]$ in Ammoniak dimolar ist, bedeutet danach nur, daß diese symmetrische Form — wenn auch aus zur Zeit noch unbekanntem Gründen — unter Umständen dimolar assoziiert gelöst wird, ebenso wie nach Versuchen von Dr. W. Meyer γ -Oxy-chinolin und γ -Oxy-chinaldin in Campher

⁴⁾ J. pr. [2] **33**, 504 [1886].

⁵⁾ Ph. Ch. **2**, 638 [1888], **7**, 323 [1891], **15**, 656 [1894], **21**, 239 [1896].

in dem nächst verwandte Stoffe, z. B. Phenole, monomolar gelöst werden, dimolar assoziiert sind⁶⁾.

Diesem Nachweise der Isomerie folgt die oben angedeutete Begründung, warum Moleküle und Ionen mit vier gleichartigen Liganden (R) an dem als Zentralatom des Komplexes fungierenden Elemente (E) — also vom Typus ER_4 tetraedrisch konfiguriert sind, dagegen Moleküle vom Typus R_2EX_2 (wie die hier behandelten Salze) plan konfiguriert sein können, was nach H. Reihlen⁷⁾ — anscheinend mit Recht — „im Widerspruch steht mit dem Grundgedanken Alfred Werners von der Valenz als einer gleichmäßig nach allen Richtungen des Raumes wirkenden Einzelkraft“.

Die Natur der Zentralatome ist für diese Frage bedeutungslos, da z. B. von den hier in Betracht kommenden Platinverbindungen zwar die Salze $[(R_3N)_2PtX_2]$, schwerlich aber das Chlorid $PtCl_4$ und das Ion $[PtCl_4]^{2-}$ plankonfiguriert sind, und von den Tellurverbindungen zwar die Salze $(CH_3)_2TeX_2$ in *cis*- und *trans*-Form existieren, dagegen die Salze $(CH_3)_3TeX$ deshalb tetraedrisch konfiguriert sind, weil ihre asymmetrischen Derivate $(R_1)(R_2)(R_3)TeX$ in *d*- und *l*-Formen gespalten werden können. Ebenso ist es bedeutungslos, ob bei Molekülen von der Form ER_4 diese vier gleichartigen Gruppen positiv oder negativ sind. Im Gegenteil weisen alle Beobachtungen darauf hin, daß diese Moleküle, unabhängig von der chemischen Natur dieser Gruppen, stets tetraedrische Konfiguration haben. So wird dies z. B. für die Verbindungen aller Elemente der 4. Gruppe des periodischen Systems EH_4 , $E(CH_3)_4$, ECl_4 , EBr_4 usw. wegen ihrer Analogie mit den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen gelten, wie dies ja auch für die Ionen $[NH_4]^+$ und $[NR_4]^+$ durch die Spaltbarkeit ihrer asymmetrischen Formen $[N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)]^+$ nachgewiesen ist.

Dagegen ist bei Molekülen vom Typus R_2MeX_2 , bei denen wie bei den Platinsalzen $(H_3N)_2PtCl_2$ und $(C_5H_5N)_2PtCl_2$ zwei positive und zwei negative Gruppen an das Zentralatom gebunden sind, die plane Konfiguration gegenüber der tetraedrischen begünstigt und deshalb reell auf Grund des nicht nur für die intermolaren, sondern auch für die intramolaren Affinitäts-Beziehungen anzunehmenden einfachen Prinzips, daß sich elektrochemisch gleichartige Atome oder Atomkomplexe abstoßen, dagegen elektrisch entgegengesetzte anziehen⁸⁾. So werden Moleküle vom obigen Typus in derjenigen Konfiguration stabil sein, in der positive und negative Gruppen einander am nächsten kommen, und diese Konfiguration ist nicht die tetraedrische, sondern die plansymmetrische auf Grund der folgenden Entwicklungen.

Bei Molekülen vom Typus ER_4 befinden sich die vier Gruppen (R) gleichweit vom Zentralatom entfernt. Dieser Abstand r möge gleich 1 gesetzt werden.

Bei tetraedrischer Konfiguration stehen nach Figur 1 die in den Ecken des regulären Tetraeders befindlichen vier gleichen Gruppen in gleichen, durch die Länge der Tetraeder-Kante fixierten Abständen, deren Hälfte mit x bezeichnet werde. Aus dem Abstand r vom zentralen Elementaratom E und dem Winkel w , der von diesen Verbindungslinien des Zentralatoms nach den

⁶⁾ B. 58, 680 [1925]; J. pr. [2] 114, 57 [1926]. ⁷⁾ Z. a. Ch. 151, 71 [1926].

⁸⁾ vergl. auch A. Magnus, Z. a. Ch. 124, 289 [1922].

Tetraeder-Ecken gebildet wird und der nach A. v. Baeyers Spannungs-Theorie $109^{\circ}28'$ beträgt, ergibt sich, wenn $r = 1$ gesetzt wird:

$$\sin\left(\frac{\omega}{2}\right) = \frac{x}{r} = \frac{x}{1} = x; \quad x = \sin 54^{\circ}44'; \quad x = 0.815; \quad 2x = 1.63$$

Bei der einfachsten plansymmetrischen Konfiguration steht dagegen nach Fig. 2 das Zentralatom E im Schnittpunkt der Diagonalen eines Quadrates, dessen Ecken von den vier Gruppen besetzt sind, und diese besitzen (ebenso wie in Fig. 1) den Abstand $r = 1$ vom Zentralatom und einen gegenseitigen gesuchten Abstand x von einander. Hieraus folgt, wenn wieder $r = 1$ gesetzt wird:

$$x^2 = r^2 + r^2; \quad x^2 = 1 + 1 = 2; \quad x = 1.41$$

In Worten: die gegenseitigen Abstände zweier gleichartiger Gruppen bei tetraedrischer und bei quadratisch-planer Konfiguration verhalten sich wie 1.63 : 1.41.

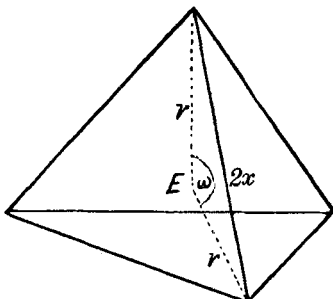


Fig. 1.

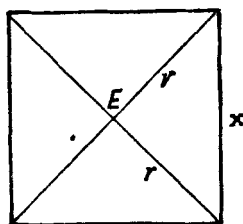


Fig. 2.

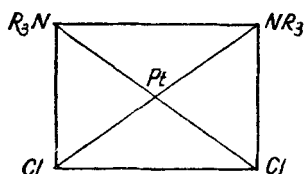


Fig. 3.

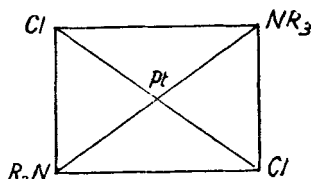


Fig. 4.

Ihre gegenseitige Entfernung ist bei tetraedrischer Konfiguration also rund 1.16-mal so groß als bei quadratisch-planer; sie wird aber noch geringer werden, wenn die betreffenden Gruppen nicht, wie der Einfachheit halber angenommen, in den Ecken eines Quadrates, sondern infolge ihres Näherungsbestrebens in den Ecken eines Rechteckes liegen würden (wie in Fig. 3 und 4), was sogar wahrscheinlicher ist.

Daher werden alle Moleküle ER_4 mit vier gleichartigen Gruppen wegen deren gegenseitiger Abstoßung tetraedrisch konfiguriert sein — in Übereinstimmung mit der Erfahrung —, aber Moleküle vom Typus R_2EX_2 wenigstens unter gewissen Bedingungen plan konfiguriert sein, nämlich dann, wenn diese vier Gruppen ungesättigt sind. So werden zwar die Dihalogen-derivate des Methans CH_2X_2 und der gesättigten Kohlenwasserstoffe die tetraedrische Konfiguration von CH_4 und CX_4 beibehalten, weil die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome als gesättigt keine Nebenvalenzen

äußern; dagegen werden die Verbindungen $(R_3N)_2PtX_2$ nicht mehr die tetraedrische Konfiguration der zugehörigen Verbindungen bzw. Ionen $PtCl_4$, $[PtCl_4]''$ und $[Pt(NH_3)_4]'$ besitzen, da nicht nur die positiven Ammoniakreste ungesättigt sind, sondern auch die negativen Chloratome, weil letztere, wie an anderer Stelle gezeigt werden wird, sogar in organischen Hydroxyl-derivaten Nebenvalenz-Beziehungen äußern können.

So bleiben also die *cis*- und *trans*-Formeln der betreffenden isomeren Platinsalze in der Erweiterung bestehen, daß auch die intramolare Anziehung zwischen positiven und negativen Gruppen in üblicher Weise ausgedrückt wird:



Dasselbe gilt natürlich für alle anderen analog zusammengesetzten Isomeren, insbesondere aber auch für die „chromoisomeren“ Kobalthaloide vom Typus R_2CoX_2 , z. B. für die blauen und violetten Pyridinverbindungen Py_2CoX_2 :



Endlich sind sogar gewisse, zum Teil erst jetzt von mir nachgewiesene Isomerien bei organischen Verbindungen nur mit der Annahme zu erklären, daß sogar bei Methan-Derivaten unter gewissen Bedingungen plankonfigurierte Moleküle stabil auftreten können — wie sie übrigens als instabile Zwischenformen bei der Racemisierung schon von Alfred Werner angenommen worden sind.

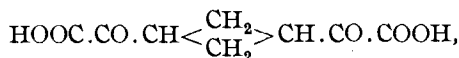
Nachschrift bei der Korrektur. Nachdem das Manuskript dieser Arbeit bereits der Redaktion der „Berichte“ eingesandt war, ist in der Z. a. Ch. 157,299 eine Mitteilung von A. Grünberg erschienen, wonach auch die beiden Formen des Salzes $Pt(NH_3)_2(SCN)_2$ in Aceton monomolar gelöst, also Isomere sind — allerdings ohne eine Erklärung, warum die Salze von diesem Typus plan konfiguriert sind.

444. W. W. Feofilaktow: Über die Kondensation von Brenztraubensäure mit Paraformaldehyd unter Zusatz von Schwefelsäure.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Landwirtschaftl. Akademie Moskau.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1926.)

Im Anschluß an das Studium der einfachsten cyclischen Verbindungen, im besonderen hinsichtlich ihrer Isomerisationen, welches im Laboratorium von Prof. N. J. Demjanow schon vor einer Reihe von Jahren begonnen wurde und jetzt noch weitergeführt wird, erweckte eine von O. Kaltwasser¹⁾ erhaltene Verbindung, welcher der Verfasser die Formel $C_8H_8O_6$ und die Konstitution einer „Tetramethylen-1.3-dioxalylsäure“,



zugeschrieben hat, besonderes Interesse. Die vom Autor angegebenen Eigenschaften und Umwandlungen der Verbindung ließen jedoch Zweifel an der

1) B. 29, 2273 [1896].