

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

77. Jahrg. Nr. 6-7. — Abteilung A (Vereinsnachrichten), S. 59—74. — 31. August.

P. Pfeiffer:

Wesentliche Ergebnisse meiner komplexchemischen Untersuchungen.

[Vortrag, gehalten in der besonderen Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft in Wien am 6. Mai 1944; eingegangen am 5. Mai 1944.]

Der Präsident unserer Gesellschaft richtete vor wenigen Monaten an mich die Bitte, auf der Wiener Tagung über die wesentlichen Ergebnisse meiner komplexchemischen Arbeiten vorzutragen. Ich habe gerne zugesagt, bin mir aber bewußt, daß ich in der mir zur Verfügung stehenden Zeit viele Fragen, die mich jahrelang beschäftigt haben, gar nicht oder nur kurz berühren kann¹⁾.

Ich beginne mit der Verlesung eines für uns bedeutungsvollen Abschnitts der Rektoratsrede Kekulé's vom Jahre 1877, die wohl vielen von Ihnen unbekannt sein dürfte:

„Es muß angenommen werden, daß die zu einem Molekül vereinigten, also in bezug auf ihre Art gesättigten Atome nicht nur aufeinander, sondern auch auf Atome benachbarter Moleküle Anziehung ausüben, und daß so eine Molekularattraktion zustande kommt, die durch die Anziehung der Einzelatome veranlaßt und damit durch ihre Qualität bedingt ist. So erklärt sich der Vorgang bei chemischen Zersetzungen und die Existenz jener endlosen Anzahl komplizierterer Dinge, die man als Molekularattraktionen oder als Moleküle höherer Ordnung auffaßt.“

So hat bereits Kekulé klar erkannt, daß es zahlreiche Verbindungen gibt, die sich nicht mit Hilfe seiner Valenzlehre erklären lassen, deren Existenz auf die Wirkung atomarer Kräfte zwischen Molekülen, die in sich valenzmäßig gesättigt sind, zurückgeführt werden muß. Man nennt sie heute meist Molekülverbindungen oder, wenn sie einigermaßen stabil sind, Komplexverbindungen.

Kekulé hat aber seine Ideen nicht zu einer brauchbaren Theorie der Verbindungen höherer Ordnung ausgebaut. Dazu war wohl die damalige Zeit nicht reif. Erst 16 Jahre später, 1893, gelang es Alfred Werner, durch seine Koordinationslehre das Problem der Konstitution und Konfiguration wichtiger Gruppen dieser Verbindungen zu lösen.

Noch eine weitere Stelle aus der Kekulé'schen Rektoratsrede sei hier zitiert; sie zeigt uns so recht, wie weitschauend die Gedankengänge Kekulé's waren.

¹⁾ Z. B. sollen die Arbeiten über Metallsalzhydrate (Metallhydrat-Ionen) und das Wesen der Hydrolyse hier nicht berücksichtigt werden.

„Da die Anziehung der Atome abhängig ist von ihrer Qualität, so ist es klar, daß die durch solche Atomanziehung veranlaßte Molekularattraktion in gesättigten Verbindungen ein Orientieren sich aneinanderfügender Moleküle erzeugen und so zu Körpern von regelmäßiger Molekularstruktur, also zu Krystallen führen muß.“

Kekulé hat also schon 1877 darauf hingewiesen, daß die Krystallstrukturen irgendwie im Zusammenhang mit den Verbindungen höherer Ordnung stehen. Ich selbst²⁾ konnte dann 1915/16, ohne die Kekulé'sche Rektoratsrede zu kennen, zeigen, daß die Krystallstrukturen weitgehend den Koordinationsgesetzen folgen und daß sich die Wernerschen Koordinationszahlen in den Krystallstrukturen wiederfinden. Doch wollen wir auf diese theoretischen Überlegungen nicht weiter eingehen, sondern sofort mit der Besprechung der komplexchemischen Arbeiten beginnen, von denen wir zunächst diejenigen auswählen, die sich mit den offenen Komplexverbindungen befassen; dann gehen wir auf die cyclischen Verbindungen näher ein.

Offene Komplexverbindungen.

Bei den Konstitutionsbestimmungen organischer Verbindungen spielt das Aufsuchen und die Charakterisierung von Isomerieerscheinungen eine besonders große, vielfach sogar maßgebende Rolle. Ähnlich ist es auch bei den Komplexverbindungen. So beruhen die großen Erfolge bei der Enträtselung der Ammoniak- und Aminverbindungen der Salze des Kobalts, Chroms³⁾, Platins usw. vor allem auf der Existenz zahlreicher, gut charakterisierter Isomerieerscheinungen, so daß bei ihnen Konstitutions- und Konfigurationsbestimmungen mit derselben Sicherheit wie in der organischen Chemie durchgeführt werden konnten.

Bei anderen Klassen von Komplexverbindungen wollte es aber lange Zeit nicht gelingen, Isomeriefälle aufzufinden, offenbar weil die Stabilität der meisten Verbindungen höherer Ordnung relativ gering ist. Schließlich gelang es aber E. Hertel⁴⁾ eine von mir auf Grund der Theorie der Lokalisation der Nebervalenzen vorausgesagte Isomerieerscheinung bei den Verbindungen aus Nitrophenolen und aromatischen Aminen nachzuweisen.

Ich selbst konnte dann zeigen, daß auch bei den Salzen von Aminoketonen sehr charakteristische Isomeriefälle existieren, die ebenfalls auf Grund der Lokalisationstheorie leicht verständlich sind.

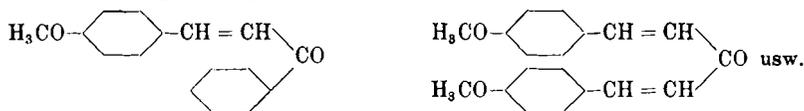
Bekanntlich haben die Ketone ganz allgemein die Eigenschaft am Carbonyl-Sauerstoff Säuren und Metallsalze zu addieren, wobei Verbindungen entstehen, die stets tieferfarbig als die Ketone selbst sind (Halochromieerscheinung). Ich habe diese Farbvertiefung seinerzeit auf die Herausbildung ungesättigter Carbonylkohlenstoffatome zurückgeführt,

²⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 92, 376 [1915]; 97, 161 [1916]; 105, 26 [1918]; B. 48, 1791 [1915].

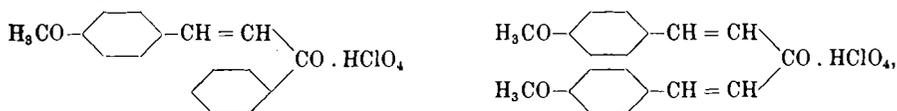
³⁾ P. Pfeiffer, B. 37, 4255 [1904]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 56, 261, 279 [1907]; 58, 228, 272, 297, 317 [1908] usw.

⁴⁾ E. Hertel, B. 57, 1559 [1924]; E. Hertel u. J. Mischnat, A. 451, 179 [1926].

die sich als chromophore Einzelatome den Äthylenlücken, Azogruppen usw. an die Seite stellen⁵). Besonders stark ist der bathochrome Effekt dann, wenn aromatische Ketone vorliegen, in denen zwischen die Carbonylgruppe und die Benzolkerne Äthylenlücken eingeschaltet sind, in denen ferner die Benzolreste in *p*-Stellung Methoxyile enthalten, so daß wir Verbindungen folgender Art vor uns haben:



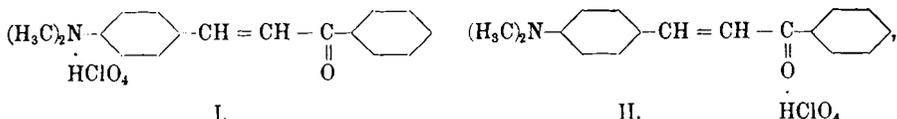
Die Anlagerung von Säuren an diese Ketone findet nachweislich nur am Carbonylsauerstoff und nicht etwa an den Äthylenlücken und den Methoxylen statt, also im Sinne der Formeln:



wobei wir die Additionsprodukte der Einfachheit halber additiv und nicht als Carbenium- bzw. Oxoniumsalze schreiben (es werden hier in Wirklichkeit mesomere Zustände vorliegen).

Ganz analog den Säuren verhält sich auch Zinntetrachlorid. Dagegen hat sich herausgestellt, daß sich Aluminiumbromid sowohl an den Carbonylsauerstoff wie an den Methoxylsauerstoff anzulagern vermag, wobei die Addition am Carbonyl bevorzugt ist⁶). Man hätte nun erwarten sollen, hier auf Isomerieerscheinungen zu stoßen, doch haben sich solche bisher nicht verwirklichen lassen. Vollen Erfolg aber hatten wir bei den Säureverbindungen der Aminoketone⁷).

Bei diesen Ketonen kann sowohl die Aminogruppe wie auch das Carbonyl Additionszentrum sein, so daß wir z. B. beim *p*-Dimethylaminobenzal-acetophenon die folgenden beiden Perchlorate erwarten können:

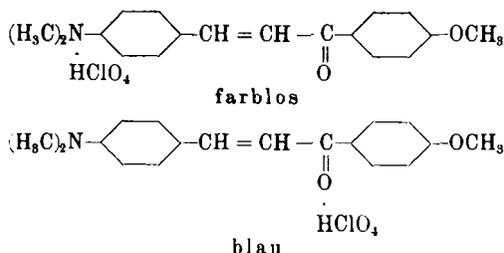


die sich, wie man ohne weiteres sieht, dadurch charakteristisch voneinander unterscheiden müssen, daß die Verbindung I hellfarbig, die Verbindung II aber tiefarbig sein muß. Die beiden isomeren Salze konnten in der Tat gefaßt werden; I ist farblos, II aber rosaviolett. Ebenso charakteristische Farbunterschiede finden wir bei den isomeren Perchloraten:

⁵ P. Pfeiffer, A. 376, 292 [1910]; 383, 92 [1911]; 412, 253 [1917].

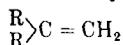
⁶ Die Verbindungen des Typus R-O-AlBr₃ spalten beim Erwärmen leicht CH₃Br ab unter Übergang in die Substitutionsprodukte R.O-AlBr₂; sie sind also Zwischenprodukte beim Entmethylieren der Methoxykörper (P. Pfeiffer u. E. Haack, A. 460, 156 [1928]).

⁷ P. Pfeiffer u. H. Kleu, B. 66, 1058, 1704 [1933].



Diesen beiden Beispielen isomerer Perchlorate schließen sich zahlreiche weitere an; auch konnten isomere Salze der Borfluorwasserstoff- und Kieselfluorwasserstoffsäure dargestellt werden⁸⁾.

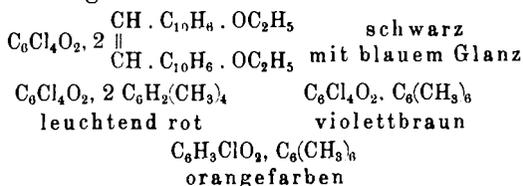
Im Anschluß an diese Arbeiten über Halochromieerscheinungen haben R. Wizinger⁹⁾ und ich auch die tieffarbigen salzartigen Additionsprodukte der Halogene an die Äthylenkörper des Typus



näher untersucht. Die Konstitution dieser Verbindungen konnte vollständig aufgeklärt werden. Für R. Wizinger war diese Untersuchung der Ausgangspunkt seiner bekannten Farbentheorie.

Während es so in einzelnen Fällen möglich war, durch das Auffinden von Isomerieerscheinungen vollen Aufschluß über die Konstitution der betreffenden Molekülverbindungen zu erhalten, muß man im allgemeinen bei solchen Verbindungen eine ganz andersartige Methode, die Variationsmethode, anwenden, um das Ziel zu erreichen; leider ist dieser Weg nicht so sicher wie der bisher erwähnte. Bei dem Variationsverfahren ändert bzw. entfernt man systematisch die funktionellen Gruppen der Komponenten einer Molekülverbindung, um so diejenigen Atomgruppen kennen zu lernen, durch die die Einzelmoleküle miteinander verknüpft sind.

Als erstes Beispiel für die Anwendung dieses Verfahrens sei die Konstitutionserforschung der Chinhydrone erwähnt¹⁰⁾. Bis zum heutigen Tag wird fast allgemein angenommen, daß im gewöhnlichen Chinhydrone $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen des Hydrochinons per Nebenvalenz an die Carbonylsauerstoffatome des Chinons gebunden sind. Nun ließ sich aber zeigen, daß auch Phenoläther, also Verbindungen, denen der Hydroxylwasserstoff fehlt, mit Chinonen gut krystallisierte, tieffarbige Chinhydrone geben, ja, daß darüber hinaus auch aromatische Kohlenwasserstoffe die Phenole vertreten können, wie folgende Beispiele zeigen:



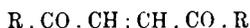
⁸⁾ P. Pfeiffer, K. Schwenzer u. K. Kumetat, Journ. prakt. Chem. [2] 143, 143 [1935].

⁹⁾ P. Pfeiffer u. R. Wizinger A. 461, 132 [1928].

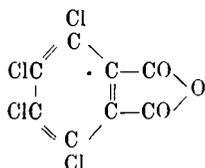
¹⁰⁾ P. Pfeiffer, A. 404, 1 [1914]; A. 412, 253 [1916]; A. 440, 241 [1925].

Mit der Hydroxylgruppe der Phenole hat also die Chinhydronbildung prinzipiell nichts zu tun. Der aromatische Charakter der benzoiden Komponente muß aber erhalten bleiben, wenn farbige Verbindungen mit Chinonen entstehen sollen; denn Hexahydrodurol verhält sich gegen Chinon ganz indifferent. Für die Chinhydronbildung sind also die ungesättigten Ringkohlenstoffatome der benzoiden Komponente maßgebend.

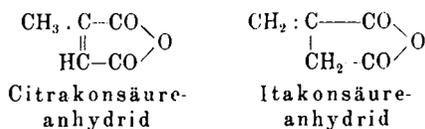
Wie weitgehend kann man nun die chinoide Komponente variieren, ohne die Chinhydronbildung zu stören? Die nähere Untersuchung hat gezeigt, daß eine Äthylenlücke entbehrlich ist, daß ganz allgemein Verbindungen des Typus:



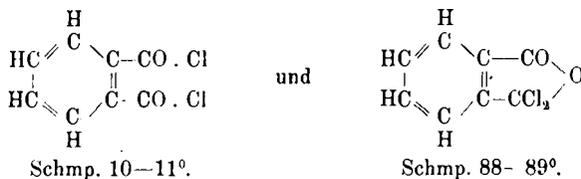
Chinhydrone geben, wobei insbesondere auch die beiden Radikale R ein Brückensauerstoff sein können. So ließen sich schöne, kristallisierte Chinhydrone mit Tetrachlorphthalsäureanhydrid



darstellen. Schon das so einfach gebaute Citrakonsäureanhydrid ist ein typischer Chinhydronbildner, während das isomere Itakonsäureanhydrid indifferent gegen Phenole und Amine ist:



Von Ott¹¹⁾ sind seinerzeit die beiden isomeren Chloride:



dargestellt worden. Da ihre Substitutionsprodukte stets identisch sind, so konnte ihre Konstitution nur auf indirektem Wege ermittelt werden; nun löst sich die niedrig schmelzende Verbindung in Acenaphthen (verdünnt mit Xylol) grünstichig gelb, die höher schmelzende aber farblos. Die Ottschen Konstitutionsformeln stehen also ganz im Einklang mit den Ergebnissen unserer Chinhydronforschung¹²⁾. Überhaupt dürfte sich mit Hilfe von Molekülverbindungen manche diffizile Konstitutionsfrage lösen lassen, da die Addenden das innere Gefüge der Verbindungen nur wenig beeinflussen.

¹¹⁾ E. Ott, A. 392, 245 [1912].

¹²⁾ P. Pfeiffer, B. 55, 413 [1922].

Das Gesamtergebnis unserer Untersuchung über Chinhydrone können wir dahin zusammenfassen, daß in diesen Verbindungen die Ringkohlenstoffatome der benzoiden Komponente nebenvaleuzartig an die Gruppierung CO.C : C.CO der chinoiden Komponente gebunden sind. Will man trotz alledem in den phenolischen Chinhydrone den Hydroxylgruppen eine maßgebende Rolle bei der gegenseitigen Bindung der Komponente zuschreiben, so muß man diesen Verbindungen eine Sonderstellung zuweisen, die aber eingehend begründet werden muß.

Nach der Variationsmethode haben wir auch eine Reihe von Arzneimittelkombinationen untersucht, so das Kompral¹³⁾, eine Vereinigung von Pyramidon und Voluntal (Carbaminsäuretrichloräthylester) und das Veramon¹⁴⁾, welches neben überschüssigem Pyramidon eine Vereinigung von Pyramidon mit Veronal enthält. Diese kurzen Hinweise mögen genügen.

Näher eingehen wollen wir aber noch auf die von uns untersuchten Molekülverbindungen der Aminosäuren. Wir fanden, daß die einfachen Aminosäuren, wie Glykokoll und Sarkosin, eine ausgesprochene Neigung haben, gut krystallisierte Additionsprodukte mit Neutralsalzen der Alkali- und Erdalkalimetalle zu geben¹⁵⁾. Sie lassen sich auf die folgenden allgemeinen Formeln beziehen:



Da sich die Polypeptide Glycylglycin und Diglycylglycin in dieser Beziehung ganz den einfachen Aminosäuren anschließen, so ist es nun verständlich, daß es so außerordentlich schwer hält, die Eiwweißkörper völlig salzfrei zu erhalten.

Über die Konstitution dieser Neutralsalzverbindungen können wir soviel mit Sicherheit aussagen, daß in ihnen die Aminosäuren durch eines ihrer Sauerstoffatome und nicht durch den Stickstoff an das Metallatom gebunden ist, da die Betaine, in denen der Stickstoff koordinativ gesättigt ist, ganz entsprechende Neutralsalzverbindungen geben.

Bei unseren anschließenden Versuchen über die Löslichkeit der Aminosäuren in salzhaltigem Wasser stellte sich die interessante Tatsache heraus, daß wir zwar stets dann, wenn sich Salzverbindungen der Aminosäuren isolieren lassen, Löslichkeitserhöhungen finden, daß aber sehr häufig auch Löslichkeitserniedrigungen auftreten, die in gewissen Fällen so stark sein können, daß wir direkt von Aussalzungen reden müssen. Das ist z. B. beim Leucin und Phenylalanin der Fall. Die Aussalzbarkeit solch einfacher Verbindungen zeigt uns, daß man bei der Verwendung der Fällbarkeit bzw. Nichtfällbarkeit von Eiwweißabbauprodukten durch Neutralsalze zur Abschätzung ihrer relativen Molekülgröße sehr vorsichtig sein muß.

¹³⁾ P. Pfeiffer u. O. Angern, *Pharmaz. Ztg* 1926, Nr. 19.

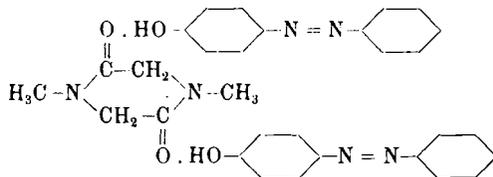
¹⁴⁾ P. Pfeiffer, *Ztschr. physiol. Chem.* 146, 98 [1925]; P. Pfeiffer u. O. Angern, *Ztschr. physiol. Chem.* 154, 276 [1926].

¹⁵⁾ P. Pfeiffer u. J. v. Modolski, *Ztschr. physiol. Chem.* 81, 329 [1912]; 85, 1 [1913]; P. Pfeiffer u. Fr. Wittka, *B.* 48, 1041, 1289 [1915]; P. Pfeiffer u. J. Würgler, *Ztschr. physiol. Chem.* 97, 128 [1916]; P. Pfeiffer u. O. Angern, *Ztschr. physiol. Chem.* 133, 180 [1924]; 135, 16 [1924] usw.

Weitere Versuche haben dann gezeigt, daß man den Aussalzeffekt dazu benutzen kann, um Aminosäuren in einer einzigen Operation weitgehend voneinander zu trennen. Das gilt z. B. für die Trennung von Leucin und Glykokoll und von Leucin und Histidin.

Auch die Untersuchung der Aminosäureanhydride, der Dioxopiperazine, führte zu bemerkenswerten Ergebnissen. Hier interessierte uns nicht so sehr die Tatsache, daß auch sie Neutralsalzverbindungen geben, als der Umstand, daß sie eine ausgesprochene Neigung zur Anlagerung von Phenolen haben, wie zuerst von G. Powarnin u. P. Tichomirow¹⁶⁾, dann auch von uns gezeigt worden ist¹⁷⁾. In diesen Phenolverbindungen werden die Komponenten durch den Hydroxylwasserstoff aneinandergekettet, wie sich eindeutig daraus ergibt, daß die Phenoläther indifferent gegen Dioxopiperazine sind. K. Freudenberg¹⁸⁾ hat, angeregt durch die Arbeit der russischen Chemiker, die Ansicht ausgesprochen, daß der Primärakt beim Gerben der Haut mit phenolischen Gerbstoffen in einer Anlagerung phenolischer Gruppen an die Säureamidreste der Haut besteht.

Wir selbst stellten fest, daß sich außer den einfachen Phenolen auch die Oxyazokörper, nicht aber deren Methyläther und auch nicht die sauerstofffreien Azokörper mit Dioxopiperazinen vereinigen lassen, wobei Verbindungen der folgenden Art entstehen¹⁹⁾:



Da nun die Säureamidgruppierungen eine maßgebende Rolle beim Aufbau der Eiweißkörper, also auch der Wolle und Seide spielen, so glaube ich, daß die von uns aufgefundenen Verbindungen von Aminosäureanhydriden mit Azofarbstoffen von Bedeutung für die Theorie des Anfärbens der Textilfasern sind.

Daß solche Untersuchungen, die einen rein theoretischen Zweck verfolgen, gelegentlich auch eine praktische Bedeutung erlangen können, zeigt uns eine Arbeit von K. Wallenfels²⁰⁾, eines Mitarbeiters unseres Präsidenten, der den Farbstoff der Seeigelstacheln, das Spinon, das zur Gruppe der Oxychinone gehört, über seine Vereinigung mit Sarkosin-anhydrid in analytisch reinem Zustand erhalten konnte. Auch das wichtige Echinochrom der Seeigeleier verbindet sich leicht mit Sarkosin-anhydrid.

¹⁶⁾ C 1923, III, 857.

¹⁷⁾ P. Pfeiffer u. Liu Wang, Ztschr. angew. Chem. 40, 983 [1927].

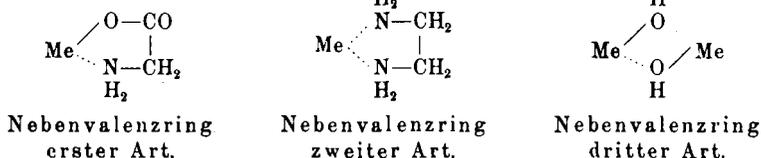
¹⁸⁾ Collegium 1921, 353.

¹⁹⁾ P. Pfeiffer u. O. Angern, Ztschr. angew. Chem. 39, 253 [1926]; P. Pfeiffer u. Liu Wang, Ztschr. angew. Chem. 40, 983 [1927]; P. Pfeiffer u. Mitarbeiter, Journ. prakt. Chem. [2] 126, 97 [1930]. Auch die Oxyketone und Oxychinone geben charakteristische Verbindungen mit Dioxopiperazinen.

²⁰⁾ B. 74, 1598 [1941].

Cyclische Komplexverbindungen.

Die cyclischen Komplexverbindungen pflegen sich durch besonders große Stabilität auszuzeichnen und spielen daher eine große Rolle in Theorie und Praxis. Ihre Nebenvalenzringe lassen sich fast stets auf drei Grundtypen zurückführen, die an folgenden Beispielen erläutert seien:

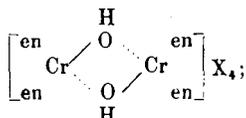


Natürlich können auch die verschiedensten Kombinationen dieser drei Ringarten in Komplexverbindungen vorkommen²¹⁾.

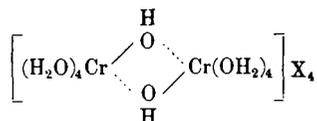
Eine Durcharbeitung des vorliegenden experimentellen Materials und eigene Versuche²²⁾ haben das einfache Resultat ergeben, daß die Nebenvalenzringe erster und zweiter Art fast stets 5- und 6-Ringe sind, während bei denen dritter Art vor allem 4-Ringe eine große Rolle spielen.

Auf die Verbindungen mit Nebenvalenzringen zweiter Art wollen wir hier nicht näher eingehen; zu ihnen gehören vor allem die Äthylendiaminverbindungen der Schwermetallsalze des Kobalts, Chroms, Platins usw., die derart stabil zu sein pflegen, daß sich bei ihnen mit absoluter Sicherheit Konfigurationsbestimmungen durchführen lassen.

Auch die Verbindungen mit Nebenvalenzringen dritter Art sollen hier nur gestreift werden. Erwähnt seien die seinerzeit von mir untersuchten, schön krystallisierten blauen Diolsalze²³⁾:

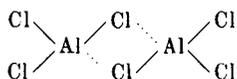


die entsprechenden Aquosalze:



und verwandte Verbindungen; sie sind nach Stiasny wesentliche Bestandteile der Chrombrühen, die zum Gerben der Haut dienen.

Auch in den bimolekularen Metallhalogeniden haben wir wohl Nebenvalenzringe dritter Art vor uns, z. B. im Aluminiumchlorid Al_2Cl_6 :

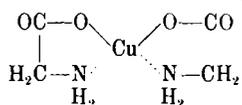


²¹⁾ P. Pfeiffer u. Mitarbeiter, A 503, 84 [1933].

²²⁾ P. Pfeiffer u. E. Lübbecke, Journ. prakt. Chem. [2], 136, 323 [1933].

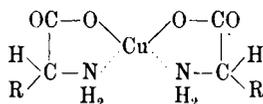
²³⁾ P. Pfeiffer u. R. Stern, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 58, 280 [1908]; P. Pfeiffer, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 56, 275 [1907].

Theoretisch und technisch am wichtigsten sind aber die Verbindungen mit Nebenvalenzringen erster Art, die man gewöhnlich innere Komplexsalze nennt. Der Begriff der inneren Komplexsalze ist bekanntlich im Jahre 1904 von Heinrich Ley²⁴⁾ aufgestellt worden. Er zeigte, daß sich die anomalen Eigenschaften des Glykokollkupfers nur dann erklären lassen, wenn wir ihm die Komplexformel



zuerteilen. Von dieser klassischen innerkomplexen Verbindung ausgehend, wollen wir nun mehrere theoretisch wie auch technisch interessante Probleme behandeln.

Bekanntlich sind die natürlichen α -Aminosäuren — abgesehen natürlich von Glykokoll — optisch aktiv; sie geben daher auch optisch-aktive innerkomplexe Kupfersalze, die der allgemeinen Formel



gehörten. Diese Kupfersalze zeigen nun die Erscheinung der anomalen Rotationsdispersion (des Cotton effekts), indem die Drehungswerte mit steigender Wellenlänge des Lichts nicht stetig zunehmen oder abfallen, sondern ausgesprochene Maxima und Minima zeigen, zwischen denen die Null-Linie durchschritten wird, also die Drehung verschwindet. Dabei ist nun wichtig, daß die Cotton effekte der Kupfersalze der natürlichen α -Aminosäuren, ganz unabhängig davon, ob diese Aminosäuren selbst nach rechts oder links drehen, stets einen und denselben Charakter haben, d. h. im Typus völlig übereinstimmen. Das gilt z. B. für (+)Alankupfer, (—)Leucinkupfer, (+)Valinkupfer, (—)Asparaginsäuremonoäthylesterkupfer usw. Stets steigen die Drehwerte, die zunächst positiv sind, beim Übergang von kurzwelligem zu langwelligem Licht stark an, erreichen ein Maximum, fallen dann wieder ab, überschreiten die Null-Linie und gehen zu negativen Werten über. Die Maxima liegen bei den untersuchten α -Aminosäuren bei nur wenig voneinander abweichenden Wellenlängen, zwischen 518 und 535 $m\mu$, und auch die Durchgangspunkte auf der Null-Linie liegen nahe beieinander. Natürlich gibt das Kupfersalz des (—)Valins, des Antipoden des natürlichen (+)Valins, eine Cottonkurve, die antipat zu der des (+)Valinkupfers verläuft.

Wie man auch im einzelnen den Cotton effekt der Kupfersalze der natürlichen α -Aminosäuren erklären mag, die völlige Übereinstimmung ihrer Cottonkurven zeigt deutlich, daß die natürlichen α -Aminosäuren ein und dieselbe Konfiguration besitzen müssen, deren Wirkung auf das polarisierte Licht stets in gleicher, maßgebender Weise durch das chromophore Kupferatom beeinflusst wird. Wir kommen so zu dem gleichen Schluß, den man auf Grund rein chemischer Untersuchungen längst gezogen hat. Bekanntlich bezeichnet man den Konfigurationstypus der

²⁴⁾ Ztschr. Elektrochem. 10, 954 [1904].

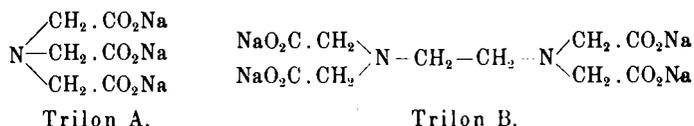
natürlichen α -Aminosäuren als den *l*-Typus. Wesentlich ist vor allem, daß wir jetzt ein einfaches Mittel besitzen, um bei neu aufgefundenen Eiweißbausteinen ohne mühsame chemische Untersuchungen sofort die Entscheidung treffen zu können, ob sie der *l*- oder *d*-Reihe angehören. Es genügt, die Cottonkurven ihrer Kupfersalze aufzunehmen²⁵⁾.

Auf Grund dieser Versuche hat sich auch eindeutig die viel umstrittene Frage nach der Konfiguration des Aminosäurerestes der Glucosaminsäure ermitteln lassen²⁶⁾. Die Cottonkurve des Kupfersalzes dieser Verbindung zeigt ganz einwandfrei, daß die Säure zur *d*- und nicht zur *l*-Reihe der α -Aminosäuren gehört; die Kurve ist so nah verwandt der des *d*-Valinkupfers, also des Kupfersalzes des Antipoden des natürlichen Valins, daß wir selbst überrascht waren.

Die Glucosaminsäure und somit auch das Glucosamin können also nicht als physiologische Bindeglieder zwischen den Kohlenhydraten und den natürlichen α -Aminosäuren betrachtet werden.

Nun einiges über die praktische Bedeutung der inneren Komplexsalze der α -Aminosäuren.

Von der I. G. Farbenindustrie werden seit einiger Zeit zwei Produkte in den Handel gebracht, die als Trilon A und Trilon B bezeichnet werden²⁷⁾. Trilon A ist das Natriumsalz der Nitrilotriessigsäure, Trilon B das Natriumsalz der Äthylen-bis-iminodiessigsäure:



Diese Verbindungen sind ausgezeichnete Wasserenthärtungsmittel; auch können sie, das gilt namentlich für das Trilon B, dazu dienen, Garne und Gewebe zu entkupfern. Diese Entkupferung spielt eine große Rolle beim Gummieren von Stoffen. Kautschuk wird nämlich in dünnen Folien in Gegenwart von Licht und Feuchtigkeit unter dem katalytischen Einfluß des Kupfers durch den Luftsauerstoff zerstört. Man muß den Kupfergehalt unter 0,002% herabdrücken, um diese Oxydation zu vermeiden.

Die Annahme lag nahe, daß die Enthärtung des Wassers und das Entkupfern der Gewebe auf der Entstehung innerer Komplexsalze beruht. Diese Ansicht ist schon vor unserer Untersuchung mehrfach ausgesprochen worden.

In der Tat lassen sich solche innere Komplexsalze leicht darstellen²⁸⁾; wir beschränken uns auf die Besprechung der Verbindungen aus Trilon B.

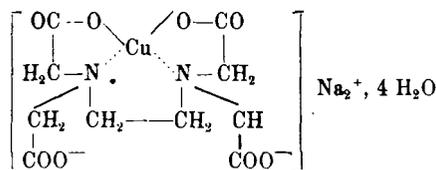
Kocht man die wäbr. Lösung des Trilon B mit Kupferhydroxyd, so wird die Hälfte des Natriums durch Kupfer ersetzt, und man erhält glatt ein blaustichig grünes Komplexsalz, dem wir die Konstitutionsformel

²⁵⁾ P. Pfeiffer u. W. Christeleit, Ztschr. physiol. Chemie 245, 197 [1937].

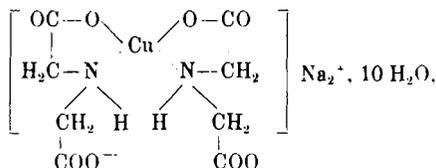
²⁶⁾ P. Pfeiffer u. W. Christeleit, Ztschr. physiol. Chemie 247, 262 [1937]; P. Karrer, Helv. chim. Acta 20, 407 [1937].

²⁷⁾ Aufgefunden im Werk Mainkur.

²⁸⁾ P. Pfeiffer u. W. Offermann, B. 75, 1 [1942]; P. Pfeiffer u. H. Simons, B. 76, 847 [1943].

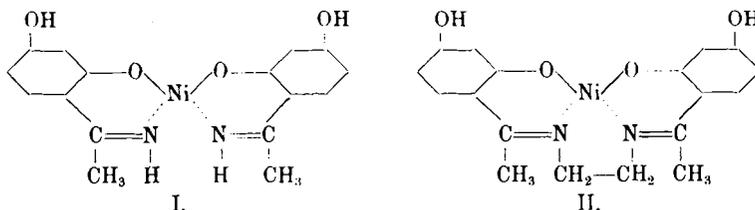


geben, die sich ohne weiteres aus der des Glykokollkupfers ableiten läßt. Nach der polarographischen Analyse ist in diesem Salz das Kupfer außerordentlich fest gebunden, weit fester als im Glykokollkupfer und im Komplexsalz

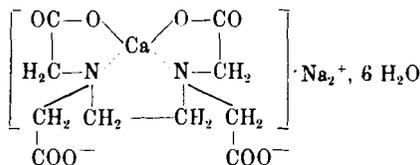


welches sich von der Verbindung aus Trilon B nur durch das Fehlen der Äthylenbrücke unterscheidet. Es ist nun verständlich, warum man gerade mit Trilon B Gewebe so gut entkupfern kann.

Die große Stabilität des Trilon-B-Kupfers wird dadurch bedingt, daß in dieser Verbindung das Kupferatom drei orthokondensierten Nebervalenzringen, einem Ring zweiter Art und zwei Ringen erster Art, angehört. Auch in anderen Verbindungsreihen sind wir auf diese stabilisierende Wirkung orthokondensierter Nebervalenzringe gestoßen. So wird — um nur ein Beispiel zu nennen — das ziegelrote Nickelkomplexsalz I durch $n/5$ -KOH schnell unter Abscheidung von Nickelhydroxyd zersetzt, während das Nickelsalz II stundenlang mit dieser Lauge auf dem Wasserbad erwärmt werden kann, ohne daß es zerstört wird.



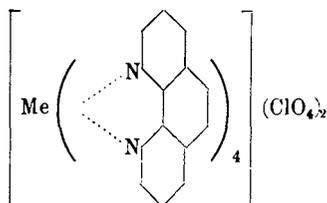
Überraschend war es für uns, daß nicht nur das Kupfer, sondern auch das Calcium spielend leicht einen Trilonkomplex gibt. Durch Kochen der wäßr. Lösung des Trilons B mit Calciumcarbonat erhält man schöne, farblose Krystalle einer Komplexverbindung, der die Konstitutionsformel



zukommt, wobei nur noch die Frage zu entscheiden bleibt, ob sich auch die Reste $\text{CH}_2\text{-COO}^-$ an der Komplexbildung beteiligen.

In dieser Verbindung ist das Calcium so fest gebunden, das es nicht einmal durch Ammoniumoxalat ausgefällt wird. Daß Trilon B als Wasserenthärtungsmittel dienen kann, ist also nunmehr ohne weiteres verständlich.

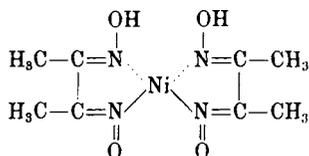
Da außer dem Calcium auch die übrigen Erdalkalimetalle mit Trilon B stabile innere Komplexsalze geben, so eröffnet sich hier ein neues Gebiet der Komplexchemie, zumal vor einiger Zeit auch die „offenen“ Komplexsalze (Me = Erdalkalimetall)



dargestellt werden konnten, die sich aus wäßrig-alkoholischer Lösung umkrystallisieren lassen; in ihnen hat das Erdalkalimetall die Koordinationszahl 8²⁹⁾.

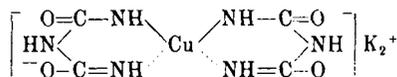
Die analytische Bedeutung der inneren Komplexsalze ist so allbekannt, daß hier nur auf 2 Verbindungen hingewiesen sei, die wir in Bonn näher untersucht haben.

Wie wir fanden, kommt dem roten Dimethylglyoximnickel, das zur quantitativen Bestimmung des Nickels dient, die Konstitutionsformel



zu, nach der die Verbindung zwei Nebenvalenz-5-Ringe hat, die durch das Nickelatom miteinander verkoppelt sind³⁰⁾.

Dem schön violetten Komplexsalz, das bei der Reaktion des Biurets mit Kupfersulfat und Alkali entsteht, geben wir die Formel³¹⁾



Die „Biuretreaktion“ der Eiweißkörper wird sicher durch die Bildung ganz analoger Verbindungen bedingt, die sich aber nicht rein isolieren lassen.

Zum Abschluß meines Vortrags noch einige Angaben über unsere Untersuchungen zur Theorie der Farblacke, die ja auch zu den innern Komplexsalzen gehören.

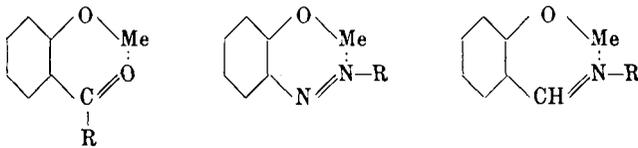
Farbstoffe, die mit Metallsalzen Farblacke geben, enthalten fast stets in *o*-Stellung zur chromophoren Gruppe einen Hydroxylrest oder eine

²⁹⁾ P. Pfeiffer u. W. Christeleit, Ztschr. anorg. Chem. 239, 134 [1938].

³⁰⁾ P. Pfeiffer, B. 63, 1811 [1930].

³¹⁾ P. Pfeiffer u. S. Saure, Journ. prakt. Chem. [2], 157, 97 [1941].

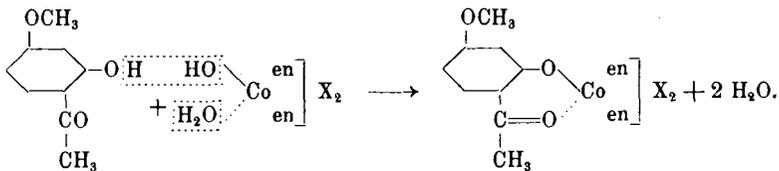
Aminogruppe. Von diesen Verbindungen sind besonders wichtig die *o*-Oxy-ketone (incl. *o*-Oxy-chinone), die *o*-Oxy-azokörper und die *o*-Oxy-azomethine; ihre Farblacke lassen sich durch die Symbole:



wiedergeben.

Denken wir uns in diesen inneren Komplexsalzen das Metalläquivalent durch ein Wasserstoffatom ersetzt, so kommen wir zu den recht interessanten inneren Komplexsalzen mit Wasserstoff als Brückenatom, die gerade in jüngster Zeit eingehend untersucht werden. Die Existenz solcher Verbindungen habe ich bereits 1913 beim *o*-Oxy-anthrachinon erörtert³²⁾.

Bei den Farblacken der *o*-Oxy-ketone haben wir einen direkten Beweis dafür zu führen versucht, daß sie in der Tat zu den inneren Komplexsalzen gehören, daß also in ihnen das Metallatom durch Haupt- und Nebervalenz an den organischen Rest gebunden ist. Will man dies beweisen, so muß man ein Metall auswählen, dessen Koordinationszahl absolut konstant ist. Das ist vor allem beim 3-wertigen Kobalt der Fall. Dementsprechend wurde versucht, mit dem Oxyketon Päonol und einem Hydroxoaquodiäthylendiaminkobaltsalz die folgende Reaktion zu verwirklichen:



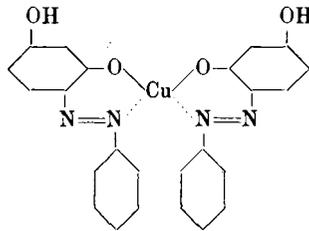
Sie ließ sich leicht durchführen. Es entstanden bräunlich-rote Krystalle, die dann und nur dann koordinativ 6-wertiges Kobalt enthalten, wenn das Kobaltatom per Haupt- und per Nebervalenz an den Päonolrest gebunden ist. Damit ist also — in diesem speziellen Fall wenigstens — die Konstitution eines Farblackes als inneres Komplexsalz sicher gestellt, zumal es auch gelungen ist, den Kobaltlack, der nach der obigen Formel keine Symmetrieebene enthält, mit Hilfe von *d*-Weinsäure in ihre optisch-aktiven Komponenten zu zerlegen³³⁾.

Von den Komplexsalzen der *o*-Oxy-azokörper³⁴⁾ haben wir u. a. die Kupferverbindung des Benzolazoresorcins von der Formel

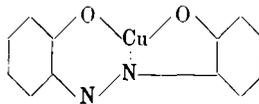
³²⁾ P. Pfeiffer, A. 398, 137 [1913]; s. a. P. Pfeiffer u. Liu Wang, Ztschr. angew. Chem. 40, 983 [1927].

³³⁾ P. Pfeiffer, S. Golther u. O. Angern, B. 60, 305 [1923].

³⁴⁾ P. Pfeiffer, Th. Hesse, H. Pfitzner, W. Scholl u. H. Thielert, Journ. prakt. Chem. [2] 149, 217 [1937].



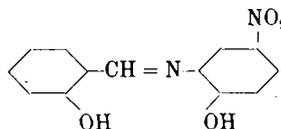
näher untersucht. Das in braunschwarzen Nadeln krystallisierende Salz ist gegen Alkali so stabil, daß es in alkalischer Lösung ohne Zersetzung benzoiliert und methyliert werden kann. Auch die Kupferverbindung des *o,o'*-Dioxy-azobenzols — sie bildet grün schillernde Nadeln — zeichnet sich durch große Stabilität aus. Es kommt ihr die Formel



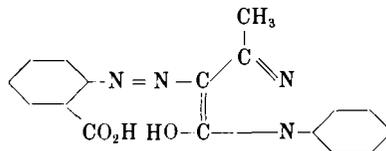
zu. Die freie vierte Koordinationsstelle am Kupfer kann durch Ammoniak besetzt werden.

Diesen innerkomplexen Azokörpern entsprechen ganz die Metallverbindungen der Azomethine, von denen wir zahlreiche darstellen konnten. Sie sind stets weniger stabil als die entsprechenden Azoverbindungen.

Während nun diesen Kupferkomplexsalzen und den entsprechenden Nickelverbindungen nur theoretische, aber keine praktische Bedeutung zukommt, liegen die Verhältnisse ganz anders bei den Chromlacken der Oxyazokörper und Oxyazomethine³⁵⁾; sie spielen heute eine große Rolle in der Färbetechnik. Zwei solche Chromlacke wurden mir von der I. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen, übergeben. Die eine der beiden Verbindungen ist der Chromlack des Azomethins



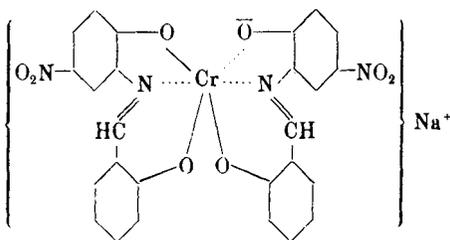
die zweite leitet sich vom Oxyazokörper



ab. Trotzdem die empirischen Formeln der beiden Lacke recht kompliziert sind — der Azomethinlack besitzt die Formel $C_{26}H_{16}O_8N_4CrNa$, der Azolack die Formel $C_{34}H_{24}O_8N_8CrNa$ —, ließen sich doch für sie ganz einwandfreie Konstitutionsbilder entwerfen, die der Koordinationszahl 6 des Chroms genügen.

³⁵⁾ P. Pfeiffer u. S. Saure, B. 74, 935 [1941].

Da die Konstitutionsformeln der beiden Lacke sich weitgehend entsprechen, so wollen wir hier nur die relativ einfach gebaute Formel des Azomethinlacks anführen:



Nach dieser Formel, die ein räumliches Modell ohne Symmetrieebene ergibt, sollte sich der Azomethinlack in optisch-aktive Formeln zerlegen lassen. Das ist uns wirklich mit Hilfe von aktivem Phenyläthylamin gelungen. Auch den Azochromlack konnten wir aktivieren und zwar durch Anwendung von Strychnin.

Wir sehen also, daß auch recht kompliziert gebaute Farblacke, wie die Chromlacke der Azomethin- und Azoreihe den Gesetzen der Koordinationslehre gehorchen und wie gewöhnliche Komplexsalze experimentell untersucht werden können.

Damit habe ich Ihnen eine kurze Übersicht der wichtigsten Bonner Arbeiten auf dem Gebiet der Komplexverbindungen gegeben. Ich hoffe, daß Sie den Eindruck erhalten haben, daß solche Untersuchungen eine recht lohnende Aufgabe sind, sowohl nach der theoretischen wie nach der praktischen Seite hin.