

mit einem beträchtlichen methodischen Fehler behaftet sind. Immerhin darf man wohl schließen, daß sich Hämin-Eisen und Hämoglobin-Eisen in Bezug auf ihren Paramagnetismus ähnlich verhalten. Dasselbe gilt, wie der eine von uns<sup>19)</sup> kürzlich gezeigt hat, auch für ihre katalatische Wirksamkeit. Im Gegensatz zum Ferri-Eisen des Hämins wird jedoch das Ferro-Eisen des Häm und des Hämoglobins durch HCl leicht abgespalten.

Es liegt nahe, die eigenartige Bindungsweise des Blutfarbstoff-Eisens mit seiner biologischen Funktion als O<sub>2</sub>-Überträger und als Oxydations-Katalysator in Zusammenhang zu bringen. Nach Kuhn und Brann<sup>20)</sup> übertrifft Hämin-Eisen als Katalysator die Eisen-Ionen um das 3–4000-fache. Klare Zusammenhänge lassen sich aber derzeit noch nicht erkennen. Es sei nur an die Arbeiten von Baudisch und Albrecht<sup>21)</sup> über Eisen-oxyde und an jene von Hüttig, Kittel und Radler<sup>22)</sup> über Cr-Zn-Spinelle erinnert, in denen Zusammenhänge zwischen katalytischer Wirksamkeit und magnetischem Verhalten (Ferromagnetismus) beobachtet wurden.

## 221. P. Petrenko-Kritschenko: Über das Gesetz der Periodizität (VIII. Mitteil.<sup>1)</sup>): Zur Theorie der farbigen anorganischen und organischen Verbindungen).

(Eingegangen am 26. Mai 1933.)

Die Diskussion darüber, welchen Einfluß gewisse Faktoren, wie Valenzstufe, Intensität der Funktionen, Anhäufung von gleich- und ungleichartigen Gruppen, Molekulargewicht und Temperatur, auf die Färbung der anorganischen Verbindungen ausüben, führt oft zu Widersprüchen. Diese Faktoren verursachen manchmal eine Vertiefung, manchmal eine Abschwächung der Farbe:

InCl	rot	AuCl weiß				Beim Erwärmen wird			
			das weiße ZnO		das grüne Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		das gelbe PbO		
InCl <sub>2</sub>	{		↓		↓		↓		
InCl <sub>3</sub>		AuCl <sub>3</sub> braun	gelb		braun		rot		

Die Abhängigkeit der Intensität der Farbe von diesen Faktoren kann durch Kurven wiedergegeben werden, die manchmal steigenden, manchmal fallenden Charakter besitzen. Diese Kurven kann man in einigen Fällen zu einer Kurve mit Knickpunkten vereinigen, die nach meinen Vorstellungen einen Teil der periodischen Kurve darstellt:

OsF <sub>4</sub> braun	VF <sub>4</sub> braun	VF <sub>5</sub> farblos	—
OsF <sub>6</sub> grün	MoF <sub>4</sub> braun	MoF <sub>5</sub> farblos	MoF <sub>6</sub> grün
OsF <sub>8</sub> gelb	WF <sub>4</sub> braun	WF <sub>5</sub> farblos	WF <sub>6</sub> grün
	UF <sub>4</sub> grün	UF <sub>5</sub> farblos	UF <sub>6</sub> gelb

Es führen die minimalen und maximalen Werte der Faktoren im Gebiet der farbigen anorganischen Verbindungen, sowie auf anderen, von mir untersuchten Gebieten manchmal zu gleichen oder ähnlichen Effekten. Im Be-

<sup>19)</sup> Haurowitz, Ztschr. physiol. Chem. **198**, 9 [1931].

<sup>20)</sup> ebenda **59**, 2370 [1932].

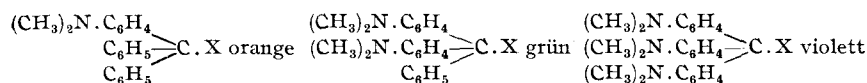
<sup>21)</sup> Naturwiss. **20**, 639 [1932].

<sup>22)</sup> ebenda 640 [1932].

<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: B. **66**, 194 [1933].

reich der farbigen organischen Verbindungen könnte man dasselbe erwarten. Die Knickpunkte sind längst bekannt, aber weiter nicht beachtet worden.

Ein charakteristisches Beispiel findet sich in der Reihe der *p*-Dimethylaminotriphenyl-methyl-Salze:



Dieselben Beziehungen kann man auch in anderen Farbstoff-Reihen, bei Nitro-Verbindungen<sup>2)</sup> und bei Diphenyl-Derivaten<sup>3)</sup> feststellen.

Die vorhandenen Theorien behandeln nur den Einfluß der minimalen Werte der Faktoren (niedrigster Valenzgrad oder möglichst wenig gesättigter Charakter). Dem Einfluß der maximalen Werte (Anhäufung) auf die Färbung trägt nur die Formel Rosenstiehls Rechnung.

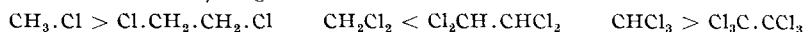
Gegen Rosenstiehls Theorie wird folgendes angewendet: E. Fischer<sup>4)</sup> behauptet, daß die Farblosigkeit des Hydrocyan-pararos-anilins gegen die Rosenstiehlsche Formel spreche. Diese Tatsache ist aber offenbar dem Einfluß der schwach sauren Cyangruppe zuzuschreiben.

Beispiele für analoge Beziehungen:



Der Versuch von Hantzsch, diese Abweichungen in der Färbung durch Valenz-Isomerie zu erklären, ist nach dem Zugeständnis dieses Autors<sup>5)</sup>, daß eine derartige Isomerie nie beobachtet worden sei, unbegründet. Deswegen bin ich der Ansicht, daß die Farblosigkeit des Hydrocyan-pararos-anilins trotz der Auffassung E. Fischers der Formel Rosenstiehls nicht entgegensteht.

Gegen die Formel Rosenstiehls sprach sich auch Wieland aus, weil die von ihm untersuchten, aus Farbstoffen isolierten freien Radikale nur eine schwache Färbung aufwiesen<sup>6)</sup>. Diese Begründung trägt aber dem Einfluß der Substituenten keine Rechnung. Als Bestätigung des starken Einflusses der Substituenten sei hier eine auf Grund meiner Beobachtungen aufgestellte Tabelle über die Beziehungen auf dem nahe liegenden Gebiet der Aktivität<sup>7)</sup> angeführt:



Baeyer<sup>8)</sup> hat eine Zeitlang die Rosenstiehlsche Formel verteidigt und kräftige Argumente gegen die chinoiden Formeln geliefert. Später sprach er sich jedoch für die chinoide Formulierung aus<sup>9)</sup>, und zwar aus folgendem Grunde: Nur solche Amino-carbinole geben Farbstoffe, deren Moleküle mindestens 2 Aminogruppen in Parastellung aufweisen. Diese Notwendigkeit der *p*-Stellung könne durch die Rosenstiehlsche Formel nicht erklärt werden. Aber auch dieser Einwand erscheint nicht entscheidend, wenn man Diltheys<sup>10)</sup> Darlegungen über die Stellung der Oxy- und Nitrogruppen in den farbigen Nitro-phenol-Salzen folgt. Die Baeyerschen Gegenargumente sind dementsprechend nicht ausschlaggebend.

<sup>2)</sup> F. Henrich, Theorien d. organ. Chemie, 5. Aufl. [Braunschweig, 1924], S. 389.

<sup>3)</sup> Burawoy, B. **64**, 1643 [1931]. <sup>4)</sup> A. **194**, 275 [1878]; B. **26**, 2221 [1893].

<sup>5)</sup> B. **64**, 1634 [1931].

<sup>6)</sup> B. **55**, 1822 [1922].

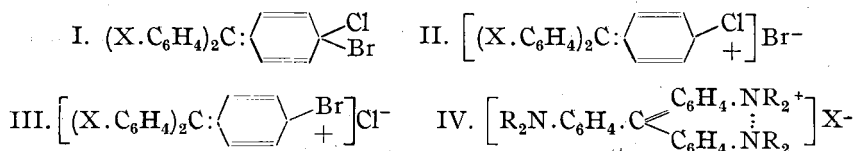
<sup>7)</sup> B. **61**, 853 [1928].

<sup>8)</sup> B. **38**, 569, 578 [1905].

<sup>9)</sup> A. **354**, 160 [1907].

<sup>10)</sup> B. **64**, 1284 [1931].

Das Baeyersche Gesetz der Potenzen<sup>11)</sup>, das die Grundlage für die Rosenstiehlsche Formel bildete, wird neuerdings von Burawoy bestritten. Dieser Autor behauptet, daß dieses Gesetz nur die Zahl der sich bildenden Ionen, nicht aber die Konstitution jedes einzelnen farbigen Kations behandelt<sup>12)</sup>. Ich glaube aber, daß es nur verständlich wird, wenn gleiche Struktur und gleicher Einfluß der Peripherie-Reste angenommen werden, anderenfalls müßte eine kompliziertere Abhängigkeit bestehen. Bezüglich der Einwände Baeyers gegen die chinoide Formulierung<sup>13)</sup> behauptet Burawoy, daß



durch die Untersuchungen Baeyers zwar, die alte chinoide Formel I, jedoch keinesfalls die neue II widerlegt wird. Diese Formel kann auch in der Form III geschrieben werden; in dieser stimmt sie aber genau so wenig mit den Untersuchungen Baeyers überein, wie die alte Formel.

Schließlich bedarf die mit der Rosenstiehlschen Formel im Widerspruch stehende Folgerung von Hantzsch und seinen Schülern: „alle drei positiven Gruppen . . . besitzen danach verschiedene Funktionen<sup>14)</sup>“, einer wesentlichen Korrektur. Gemeint ist dabei die Verschiedenheit der Eigenschaften der basischen Gruppen verschiedener mono-, di- und trisubstituierter Derivate. Meiner Ansicht nach ist diese Verschiedenheit dadurch zu erklären, daß der gegenseitige Einfluß dieser Gruppen sich in verschiedenen Verbindungen verschieden auswirkt. Es ist logisch falsch, aus der Verschiedenheit mono-, di- und trisubstituierter Derivate zu behaupten, daß in einer dreifach substituierten Verbindung alle basischen Gruppen von verschiedenem Charakter sind. Auf diesem Fehler beruht die Formel IV. Die Rosenstiehlsche Formel muß auf Grund bisheriger Untersuchungen folgendermaßen verstanden werden: Zwei oder drei Aminogruppen können am zentralen Methan-Kohlenstoffatom eine starke Basizität induzieren. Diese Induktion wird verstärkt, wenn an dasselbe Kohlenstoffatom noch stark saure Reste gebunden sind. Aus diesem Grunde sind die Leuko-Verbindungen, die Carbinole und ihre Äther, sowie die Cyanverbindungen farblos; dagegen sind Verbindungen derselben Struktur in Kombination mit starken Säuren Salze und Farbstoffe. Hantzsch verneint zeitweise die Möglichkeit dieser Induktion<sup>15)</sup>, doch einige seiner Untersuchungen<sup>16)</sup> geben ihr wiederum eine große Stütze.

Die Annahme der Rosenstiehlschen Formel erlaubt meiner Ansicht nach viele Verschiedenartigkeiten der farbigen Verbindungen mit Hilfe der gleichen Regel zu erfassen. Die Färbung tritt oft bei minimalen und maximalen Werten der im Anfang dieser Arbeit erwähnten Faktoren auf.

<sup>11)</sup> B. 35, 3022, 3033 [1902].    <sup>12)</sup> B. 64, 1637 [1931].    <sup>13)</sup> B. 64, 1644 [1931].

<sup>14)</sup> B. 64, 1638 [1931].    <sup>15)</sup> B. 38, 2152 [1905].    <sup>16)</sup> B. 33, 756 [1900].