

150. A. Hantzsch und A. Burawoy: Über das angebliche Gesetz der Periodizität.

(Eingegangen am 22. März 1934.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit will P. Petrenko-Kritschenko¹⁾ unsere Widerlegung²⁾ seiner Einwände³⁾ gegen unsere Auffassung der Triaryl-methyl-Verbindungen⁴⁾ nicht anerkennen, da wir sein „Gesetz“ der Periodizität nicht berücksichtigt hätten. Wir werden folgendes nachweisen: Es existieren weder die von P. Petrenko-Kritschenko behaupteten periodischen Änderungen von Erscheinungen durch Annäherung oder Anhäufung gewisser Gruppen, noch ein aus diesen Erscheinungen gefolgertes „Gesetz“ der Periodizität.

Die wesentlichste Stütze dieses „Gesetzes“ der Periodizität beruht auf der Behauptung von P. Petrenko-Kritschenko, daß sich die Reaktionsfähigkeit der halogenierten Methane und ähnlicher Verbindungen mit zunehmender Anzahl der substituierten Halogene nicht kontinuierlich, sondern periodisch in einer Zickzack-Kurve, z. B. $\text{CH}_3\text{X} > \text{CH}_2\text{X}_2 < \text{CHX}_3 > \text{CX}_4$, ändern solle. Allein das Verhalten dieser Verbindungen gegen verschiedene Reagenzien zeigt nach seinen eigenen Untersuchungen⁵⁾ kein derartiges, von ihm behauptetes, periodisches Verhalten.

Denn ein solches zeigt sich ausschließlich bei der Reaktion mit starken Basen und auch hier nur bei den Chloriden des Methans, also nicht mehr bei den Bromiden und Jodiden; gegenüber den meisten Reagenzien (schwache Basen, Silber, Kaliumrhodanid, Kaliumacetat u. a.), stets bei den Bromiden und Jodiden des Methans und allen Halogeniden des Toluols, der Essigsäure, des Äthans und Nitro-methans, ändert sich die Reaktivität entweder wellenförmig, z. B. $\text{CH}_3\text{X} > \text{CH}_2\text{X}_2 < \text{CHX}_3 < \text{CX}_4$, oder verläuft auf einer aufsteigenden Geraden und in einigen Fällen sogar auf einer fallenden Geraden.

Petrenko-Kritschenko hat sich selbst hierzu folgendermaßen geäußert: In Bezug auf starke Basen: „Aus den Kurven tritt deutlich eine Periodizität hervor. Diese ist sehr scharf ausgeprägt bei den Chlorverbindungen, weniger bei den Brom- und Jodverbindungen“⁶⁾. In bezug auf schwache Basen und oben aufgeführte andere Reagenzien: „Die Kurven für die Reagenzien der zweiten Gruppe tragen keinen periodischen Charakter, wodurch sie sich von denen der ersten unterscheiden“⁷⁾. In Bezug auf die Halogenderivate des Toluols und der Essigsäure: „Die Kurven zeigen keinerlei Wiederholungen, d. h. keine Periodizität“⁸⁾. Und der Schlußsatz seiner wichtigsten Arbeit lautet: „Somit führt das Studium der Aktivitätskurven je nach der Anhäufung von Haloidatomen in vielen Fällen (in Wirklichkeit aber nur gegen starke Basen bei den Chloriden des Methans) zur Feststellung periodischer Verhältnisse. Oft verschwindet aber die Periodizität, und es bleiben nur einzelne, wellenförmige Kurven übrig, d. h. es tritt ein Umschlag der Verhältnisse ein“⁹⁾.

Es ist unverständlich, wie aus diesem Tatsachen-Material eine periodische, in enger Beziehung zur Konstitution der Halogenide d. h. der Bindung der Halogenatome stehende Gesetzmäßigkeit gefolgert werden kann, da dies

¹⁾ B. 66, 1771 [1933]. ²⁾ B. 66, 1435 [1933]. ³⁾ B. 66, 2049 [1933].

⁴⁾ A. Hantzsch, B. 52, 509 [1919], 54, 2573 [1921]; A. Burawoy, B. 64, 1635 [1931]; A. Hantzsch u. A. Burawoy, B. 63, 1181 [1930], 64, 1622 [1931].

⁵⁾ P. Petrenko-Kritschenko und Mitarbeiter, B. 59, 2131 [1926], 60, 1324 [1927], 61, 843 [1928], 62, 581 [1929], 63, 1900 [1930], 66, 194 [1933]; Journ. prakt. Chem. [2] 111, 23 [1925], 120, 225 [1929]. ⁶⁾ B. 59, 2133 [1926].

⁷⁾ ebenda, S. 2135. ⁸⁾ ebenda, S. 2138. ⁹⁾ ebenda, S. 2139.

nur ausschließlich für das Verhalten der Chloride des Methans gegenüber starken Basen zu gelten scheint. Das Verhalten der Halogenide des Methans und verwandter Verbindungen zeigt vielmehr keine einfache Gesetzmäßigkeit, da sich alle nur denkbaren Reihenfolgen bei den verschiedenen Reaktionen und Halogenreihen nachweisen lassen. Weder eine Periodizität, noch sonst eine allgemeingültige oder besonders hervortretende Gesetzmäßigkeit ist feststellbar. Und da alle Halogenide nur eine bestimmte Konstitution besitzen, so folgt hieraus, daß die Eigentümlichkeiten der Reaktivität in keiner einfachen Beziehung zu ihrer Konstitution stehen^{9a)}.

Dagegen zeigen alle physikalischen Eigenschaften, wie Dipolmoment, Parachor¹⁰⁾, Molrefraktion und Licht-Absorption¹¹⁾, die eng mit der Konstitution der Verbindungen verknüpft sind, keinerlei Periodizitäten, sondern ein additives oder wenigstens ein kontinuierlich veränderliches Verhalten mit zunehmender Halogen-Zahl.

An anderer Stelle¹²⁾ will P. Petrenko-Kritschenko auch eine periodische Änderung der Exaltationen der Molrefraktionen verschiedener Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindungen mit dem Anwachsen des gegenseitigen Einflusses doppelter Bindungen festgestellt haben, wie folgende Reihenfolge ergeben soll: Isoliertes System < konjugiertes System > Tropiliden > Benzol > kumuliertes System > Cyclopentadien > Heterocyclene < exocyclische Konjugation < Naphthalin. Worin sich der „gegenseitige Einfluß“ der doppelten Bindungen zeigen und warum er in obiger Reihenfolge zunehmen soll, wird aber nicht begründet. Mit demselben Recht ließe sich dies für jede beliebige andere Reihenfolge behaupten und so eine „Regelmäßigkeit“, z. B. ein kontinuierliches Anwachsen oder Fallen der Exaltationen, mit dem Wachsen des „gegenseitigen Einflusses“ der Doppelbindungen feststellen oder richtiger behaupten.

Aus solchen, nicht existierenden Periodizitäten leitet nunmehr P. Petrenko-Kritschenko sein „Gesetz“ der Periodizität ab, durch welches diese Erscheinungen erklärt werden sollen, und welchem umgekehrt die Eigenschaften von Verbindungen bei Anhäufung und Annäherung von Gruppen unterworfen sein sollen.

Existieren schon die periodischen Änderungen irgendwelcher mit der Konstitution verknüpften Eigenschaften nach obigem nicht, so kann von einem „Gesetz“ bereits deshalb nicht die Rede sein, weil zahlreiche Erscheinungen aufgeführt werden könnten, die nicht einer Periodizität folgen, was wir aber mit dem Hinweis auf das Verhalten der halogenierten Methane wohl unterlassen dürfen.

Gegenüber den speziellen Ausführungen von Petrenko-Kritschenko über die Konstitution der Triphenyl-methyl-Derivate brauchen wir nur unsere letzten Ausführungen¹³⁾ anzuführen, in denen wir gezeigt

^{9a)} Dies wird besonders augenfällig durch die Messungen von H. v. Hartel und M. Polanyi, Ztschr. physikal. Chem. (B) **11**, 97 [1931], nach denen die Reaktivität der chlorierten Methane gegen Natrium mit zunehmender Zahl der Halogenatome kontinuierlich zunimmt. Die hohen Reaktions-Temperaturen können nicht, wie P. Petrenko-Kritschenko, B. **66**, 194 [1933], meint, die Ursache der Abweichung vom „Periodizitäts-Gesetz“ sein; denn die Konstitution dieser Halogenide ist zweifellos temperatur-unabhängig.

¹⁰⁾ S. Sugden, Journ. chem. Soc. London **1924**, 1177; S. A. Mumford u. J. W. C. Phillips, Journ. chem. Soc. London **1929**, 2112.

¹¹⁾ C. R. Crymble, A. W. Stewart u. R. Wright, B. **43**, 1183 [1910]; G. Massol u. A. Faucon, Compt. rend. Acad. Sciences **159**, 314 [1914], **163**, 92 [1916], **164**, 813 [1917].

¹²⁾ B. **60**, 1324 [1927].

¹³⁾ B. **66**, 1435 [1933].

haben, daß die früher festgestellten¹⁴⁾, für alle organischen Verbindungen und danach auch im speziellen Fall der Triaryl-methyl-Ionen gültigen optischen Gesetzmäßigkeiten zufälliger Natur sein müßten und von ihm nicht erklärt werden können.

Dies gilt z. B. dafür, daß die bathochrome Wirkung der zweiten positiven Gruppen in disubstituierten Triphenyl-methyl-Ionen (I) ein spezieller Fall der allgemeingültigen Gesetzmäßigkeit ist, daß positive Gruppen an den Enden eines die Absorption hervorruhenden konjugierten Systems stets bathochrom wirken; ebenso daß die schwach hypsochrome Wirkung der dritten positiven Gruppen in trisubstituierten Triphenyl-methyl-Ionen (II) ein spezieller Fall der allgemeingültigen Gesetzmäßigkeit ist, daß positive Gruppen in Verzweigungen eines konjugierten Systems stets nicht bathochrom, sondern (in Bindung an einen aromatischen Substituenten) schwach hypsochrom wirken.



A = NR₂, OR, SR

Demgegenüber erklärt P. Petrenko-Kritschenko¹⁵⁾, daß wir sein bei Anhäufung und Annäherung von Gruppen gültiges Gesetz der Periodizität nicht berücksichtigt hätten. Seiner Deutung liege eine Reihe von Beobachtungen über periodische Änderungen organischer Verbindungen zu Grunde, die als „Treppen-“, „Sägezahn-“ oder „Stufen-Regel“ bekannt wären usw. Wir bemerken hierzu:

1) Wir haben oben bereits gezeigt, daß weder die von P. Petrenko-Kritschenko behaupteten periodischen Erscheinungen bei Anhäufung oder Annäherung von Gruppen vorhanden sind, geschweige denn ein diesen zu Grunde liegendes Gesetz der Periodizität existiert.

2) Wir können nunmehr hinzufügen, daß auch die Absorption der Triaryl-methyl-Ionen mit der Zahl der positiven Gruppen, im Gegensatz zu der Behauptung von P. Petrenko-Kritschenko, sich nicht periodisch ändert; denn die Absorption des Triphenyl-methyl-Ions nimmt bei der Substitution durch die erste NR₂-, OR-, SR- bzw. Phenyl-Gruppe ebenso wie bei der Substitution durch die zweite entsprechende Gruppe beträchtlich zu, und die dritten Gruppen erzeugen nur einen verhältnismäßig unwesentlichen oder keinen hypsochromen Effekt¹⁶⁾.

Auch steigt bekanntlich die rote Farbe des *p*-Rosanilins (Fuchsin) durch fortlaufenden Ersatz seiner sechs Amid-Wasserstoff-Atome durch Methylgruppen, also durch schließlichen Übergang in Krystallviolett, kontinuierlich und wird durch analoge Äthylierung oder Phenylierung noch intensiver. Auch diese Farbänderungen verlaufen also nicht periodisch.

Danach sind die angeblichen Periodizitäten und die von einem Gesetz der Periodizität abzuleitenden Erscheinungen ebensowenig periodisch wie die anderen, von P. Petrenko-Kritschenko behaupteten Periodizitäten.

3) Da nach unseren obigen Ausführungen bei den halogenierten Methanen eine mit der Konstitution verknüpfte Periodizität der Reaktivität und der physikalischen Erscheinungen, im besonderen der Licht-Absorption, nicht

¹⁴⁾ A. Burawoy, B. **63**, 3155 [1930], **64**, 462 [1931].

¹⁵⁾ B. **66**, 1771 [1933].

¹⁶⁾ Spektren siehe A. Hantzsch, B. **52**, 509 [1929]; A. Burawoy, B. **64**, 1635 [1931]; K. Brandt, Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 1 [1925].

existiert, so ist auch die uns zugesprochene „sehr erstaunliche“ Folgerung hinfällig, daß wir ebenso wie aus der verschiedenen optischen Wirkungsweise positiver Gruppen in Triaryl-methyl-Ionen konsequenterweise auch aus dem angeblich periodischen Verhalten der halogenierten Methane die verschiedene Bindung der Halogene, z. B. im CCl_4 , annehmen müßten.

4) In direktem Gegensatz zu dem angeblichen Gesetz der Periodizität steht endlich A. v. Baeyers Potenzen-Gesetz¹⁷⁾, nach welchem die Basizität der Triphenylmethyl-carbinole bei Einführung von positiven Gruppen kontinuierlich in Potenzen zunimmt. Zur „Erklärung“ dieses offensichtlichen Widerspruchs soll nach P. Petrenko-Kritschenko¹⁸⁾ A. v. Baeyers Potenzen-Gesetz zeigen, daß in den durch positive Gruppen substituierten Triphenyl-methyl-Salzen die Substituenten eine entfernte Lage besitzen und sich deshalb gegenseitig nicht mehr beeinflussen können. Das hindert ihn aber uns gegenüber nicht, in seiner neueren Arbeit die angebliche (in Wirklichkeit aber nicht existierende) Periodizität des optischen Verhaltens der gleichen Triphenyl-methyl-Ionen auf den infolge Anhäufung gegenseitigen Einfluß der positiven Gruppen und somit auf sein „Gesetz“ der Periodizität zurückzuführen.

Diese Unklarheiten und Widersprüche werden dadurch vermehrt, daß nach P. Petrenko-Kritschenko durch Baeyers Potenzen-Gesetz, also durch das kontinuierliche Verhalten der Basizität, ebenso die gleiche Funktion aller Peripherie-Reste bewiesen sein soll, wie durch das angeblich periodische Verhalten der Absorption.

5) Der eine von uns hat bereits¹⁹⁾ früher darauf hingewiesen, daß dieses Potenzen-Gesetz kein Beweis der Carbonium-Auffassungen ist²⁰⁾. Das Potenzen-Gesetz sagt vielmehr nur etwas über die Wahrscheinlichkeit aus, mit der ein Triaryl-methyl-Rest ein Elektron abgibt, aber nichts über die Konstitution jedes einzelnen entstandenen farbigen Ions.

Hierzu meint P. Petrenko-Kritschenko²¹⁾: „Sei die Stärke der ersten basischen Stelle = a, die der zweiten = b, die der dritten = c. Die Wahrscheinlichkeit der Abgabe eines Elektrons wird durch die Größe abc bezeugt, sie ist a^3 nicht gleich.“ Lügen wirklich so einfache Verhältnisse vor, so bliebe unverständlich, warum die Wahrscheinlichkeit, daß z. B. eine der drei Aminogruppen des Triamino-triphenylmethyl-Restes ein Elektron abgibt, für jede der drei Aminogruppen verschieden sein soll. Vielmehr ist hier $a = b = c$, also $abc = a^3$.

Nach P. Petrenko-Kritschenko soll sogar die Rosenstielsche Formel ($\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$) $_3\text{C} \cdot \text{Cl}$, die bekanntlich schon längst als unrichtig nachgewiesen worden ist, da nach ihr diese Salze homöopolare, also ester-artige Stoffe wären, richtig sein. Er erklärt: „Mein Versuch, auf die fallen gelassene Formel von Rosenstiehl im neuen Lichte aufmerksam zu machen, wird bemängelt. Diese Formel sei ester-artig und entspreche danach den Eigenschaften der Farbstoffe nicht. Die Bezeichnung „ester-artig“ stammt von Rosenstiehl selbst und wird von vielen Autoren angenommen, ist aber wohl kaum richtig, denn in dieser Bezeichnung wird der längst bekannte starke Einfluß von *p*-Substituenten unberücksichtigt gelassen.“

Danach soll also Rosenstiehl selbst die Rosenstiehlsche Formel nicht richtig aufgefaßt haben. Die Vermutung, daß P. Petrenko-Krit-

¹⁷⁾ A. v. Baeyer u. V. Villiger, B. **35**, 3013 [1902].

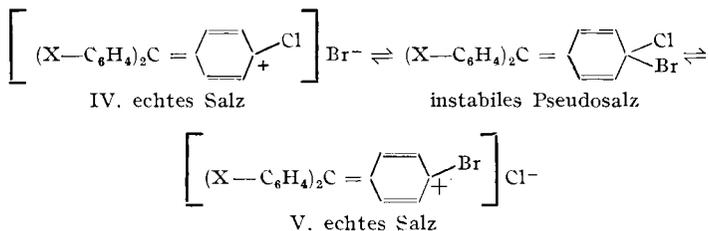
¹⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **111**, 23 [1925].

¹⁹⁾ A. Burawoy, B. **64**, 1635 [1931].

²⁰⁾ Unter Carbonium-Auffassungen seien alle Theorien verstanden, nach denen die drei Peripheriereste gleiche Funktionen besitzen. ²¹⁾ B. **66**, 1771 [1933].

schenko garnicht diese Formel, sondern vielleicht eine salzartige Carboniumformel annehmen könnte, erledigt sich dadurch, daß er die Valenz-Isomerie der farblosen homöopolaren und der farbigen heteropolaren Triphenylmethan-Derivate nicht anerkennen will. Hierauf einzugehen, halten wir nicht für nötig, da die Salznatur dieser farbigen Verbindungen, sowie die Zugehörigkeit der Farbe zu den Kationen heute nicht mehr bestritten werden kann.

Schließlich hat P. Petrenko-Kritschenko²¹⁾ zugeben müssen, daß die folgenden Formeln IV und V nicht, wie er kürzlich behauptet hat, derselben, sondern verschiedenen Verbindungen angehören. Nunmehr behauptet er aber: „Es unterliegt jedenfalls keinem Zweifel, daß sie energetisch sich so wenig voneinander unterscheiden werden, daß die Wahrscheinlichkeit des Reagierens nach der einen und nach der anderen Formel groß ist.“



Diese unbegründeten und willkürlichen Behauptungen sind schon nach den bekannten Angaben der Literatur unberechtigt. So geht *p*-Brom-triphenylmethyl-chlorid in Schwefeldioxyd nach langem Stehen fast quantitativ in das isomere chlorierte Bromid über²²⁾, während die umgekehrte Umlagerung bisher nicht beobachtet worden ist²³⁾. Ebenso wenig ist einzusehen, was obige Tatsachen mit dem Befund von A. v. Baeyer zu tun haben sollen, daß *p*-Brom-triphenylmethyl-chlorid und *p*-Chlor-triphenylmethyl-bromid mit Metallsalzen wie Ferrichlorid verschiedene Salze bilden. Hier ist schon die vorübergehende Bildung ein und desselben chinoliden Pseudosalzes gar nicht möglich.

Nach alledem muß nicht nach Petrenko-Kritschenko erst die Zukunft lehren, welches Erläuterungs-Schema — das konjugierte System oder das Periodizitäts-Gesetz — sich als fruchtbar erweisen wird. Periodische Erscheinungen mit Anhäufung oder Annäherung von Gruppen und somit ein Gesetz der Periodizität existieren nicht. Die hierauf bezüglichen Arbeiten von P. Petrenko-Kritschenko enthalten, neben bemerkenswerten experimentellen Beobachtungen, zahlreiche, den Tatsachen widersprechende, unklare und daher unhaltbare, theoretische Behauptungen. Die von ihm begonnene Polemik gegen unsere Theorie und unsere vermeintlichen Fehler bleibt also gegenstandslos und unhaltbar.

²²⁾ M. Gomberg u. I. H. Cone, B. 42, 406 [1909].

²³⁾ Ganz analog lagern sich, wie der eine von uns, B. 30, 2334 [1897], gezeigt hat, beispielsweise im Kern bromierte Diazoniumchloride sehr leicht in im Kern chlorierte Diazoniumbromide um, während die umgekehrte Umlagerung nicht eintritt.