

Darstellung von Tri-*p*-tolyl-chlor-stannan: Bei der Verarbeitung wie oben von 5,7 g (0.012 Mol) Tetra-*p*-tolyl-stannan (Schmp. 233<sup>0</sup>) und 1,07 g (0.004 Mol) Zinntetrachlorid erhält man (neben 0,25 g nicht in Reaktion getretenem Tetra-*p*-tolyl-stannan) mit einer Ausbeute von 81 % d. Th. eine Substanz, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 97,5–98<sup>0</sup> schmilzt. Krause<sup>8)</sup>: 97,5<sup>0</sup>. Sehr leicht löslich in Aceton, Äthylacetat und Chloroform, wenig löslich in Petroläther in der Kälte, mäßig beim Erwärmen, unlöslich in Wasser.

Darstellung von Tri-*o*-tolyl-chlor-stannan: Ein Gemisch von 10,2 g (0.021 Mol) Tetra-*o*-tolyl-stannan und 1,8 g (0.007 Mol) Zinntetrachlorid wurde wie oben erhitzt und aufgearbeitet. Neben 1,85 g unverbrauchtem Tetra-*o*-tolyl-stannan erhält man mit 72 % d. Th. Ausbeute eine Substanz vom Schmp. 105–106<sup>0</sup>; Krause (loc. cit.): 99,5<sup>0</sup>.

0.1960 g Sbst.: 0.0690 g SnO<sub>2</sub>.

(CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SnCl. Ber. Sn 27.84. Gef. Sn 27.75.

Löslichkeit wie bei der entsprechenden *p*-Verbindung.

Darstellung von Tri-*m*-tolyl-chlor-stannan: Aus 2,9 g (0.006 Mol) Tetra-*m*-tolyl-stannan und 0,52 g (0.002 Mol) Zinntetrachlorid erhält man neben 0,04 g unverbrauchtem Tetra-*m*-tolyl-stannan, mit 75 % d. Th. Ausbeute, das Tri-*m*-tolyl-chlor-stannan vom Schmp. 108<sup>0</sup>; Kipping<sup>9)</sup>: 108–109<sup>0</sup>.

## 264. P. Petrenko-Kritschenko: Über das Gesetz der Periodizität (X. Mitteilung<sup>1)</sup>).

(Eingegangen am 11. Juni 1934.)

A. Hantzsch und A. Burawoy schließen ihren Aufsatz „Über das angebliche Gesetz der Periodizität“<sup>2)</sup> mit den Worten „die Arbeiten von P. Petrenko-Kritschenko enthalten . . . zahlreiche, den Tatsachen widersprechende, unklare und daher unhaltbare theoretische Behauptungen“, wodurch ich mich zu nachstehenden Bemerkungen veranlaßt sehe.

1) In dem Aufsatz von Hantzsch und Burawoy findet sich kein Wort über meine Auffassung des „Gesetzes der Periodizität“, und das Gesetz wird auch nicht in der realen, den Tatsachen entsprechenden Form, an die ich mich halte, erörtert<sup>3)</sup>. Bei mir ist zu lesen: „Zur Charakteristik der Kurve Nr. 1 muß man bemerken, daß für mono-, di- und trisubstituierte Halogenderivate . . . die Kurventeile einen konstanten Charakter besitzen; die Veränderung der Aktivität beim Übergang von Tri- zu Tetrahalogenverbindungen ist weniger konstant.“ Somit zeichnet sich der Übergang von tri- zu tetrasubstituierten Abkömmlingen durch einen schwankenden Charakter aus und läßt die ganze Kurve bald als periodisch, bald als einen einzelnen Knick enthaltend erscheinen. Daher ist auch meine Folgerung: „einzelne Knicke betrachte ich als Teile einer unbeendeten periodischen

<sup>8)</sup> Krause, loc. cit.

<sup>9)</sup> Kipping, Journ. chem. Soc. London 1928, 2369.

<sup>1)</sup> IX. Mitteil.: B. 66, 1771 [1933].

<sup>2)</sup> B. 67, 788 [1934].

<sup>3)</sup> B. 59, 2140 [1926]; Journ. prakt. Chem. [2] 120, 227, 230, 231 [1929].

Kurve“ begreiflich. Kurve Nr. 2 wird ebenso wie Kurve Nr. 1 durch die Regel  $CX > CX_2$  charakterisiert; sie ist eine verwandte Kurve, weist jedoch weiter einen weniger deutlichen Charakter auf. Es tragen aber immerhin die Aktivitäts-Verhältnisse der Tri- und Tetrasubstitutionsprodukte in dieser Kurve einen den entsprechenden Verhältnissen bei Kurve Nr. 1 entgegengesetzten Charakter. Hier besteht ein Spiegelbild-Verhältnis<sup>4)</sup>. Diese Umkehrung wird auch von Tronow erwähnt<sup>5)</sup>. Man ist gewissermaßen berechtigt, die Kurve Nr. 2 für eine in einigen Teilen ausgestülpte periodische Kurve anzusehen. Meine Deutungen dürfen natürlich bestritten werden, sollten aber von der objektiven Kritik nicht unerwähnt gelassen werden. Es ist ferner falsch, bei der Betrachtung der periodischen Verhältnisse von den einzelnen Wendepunkten, die nach meinen Beobachtungen durch Übergänge mit einer wahren periodischen Kurve verbunden sind und den Hauptbestandteil des Gesetzes ausmachen, gar keine Notiz zu nehmen, wie dies meine Kritiker tun.

2) Aus dem Obigen erhellt, daß die Kurven Nr. 1 und Nr. 2 durch die Regel  $CX > CX_2$  charakterisiert sind. Diese Gesetzmäßigkeit wurde in 80 Fällen beobachtet und zeigt, in welchem Maße die von A. Hantzsch und A. Burawoy meinen Kurven gegebene Charakteristik „weder eine Periodizität, noch sonst eine allgemeingültige oder besonders hervortretende Gesetzmäßigkeit ist feststellbar“, der Wirklichkeit entspricht.

3) Die Kurve Nr. 3 besitzt einen kontinuierlichen Charakter und bezieht sich auf Reaktionen von Verbindungen gemischter Zusammensetzung mit Silber-Reagenzien. Für diese ist von mir festgestellt worden, „daß beim Eintritt von verschiedenartigen Atomen in ein Molekül meistens nicht eine so große Aktivitäts-Änderung wie beim Eintritt einer entsprechenden Anzahl gleichartiger Atome verursacht werden kann“<sup>6)</sup>. Es werden demnach periodische Verhältnisse und Knicke durch stärkere und kontinuierliche durch schwächere Wechselwirkungen bedingt. Diese Gesetzmäßigkeiten gestatten es, Licht in die mir von den Kritikern zugeschriebenen „Unklarheiten und Widersprüche“ zu bringen.

1925 habe ich die Kontinuität in Baeyers Potenzen-Gesetz der entfernten Lage der Gruppe zugeschrieben. Jetzt sage ich auf Grund meiner neuen Beobachtungen so: Die Kontinuität ist die Folge schwacher Wechselwirkung der Substituenten, Knicke und mithin die Periodizität treten bei der Einführung von starken Substituenten, z. B. von Aminogruppen, auf:

Mono- < Di- > Trisubstitutionsprodukte

Wie ist der Unterschied des Einflusses bei dem permanenten Charakter der Gruppen zu verstehen? Ich beschränke mich auf die Auffassung eines ungleichen gegenseitigen Einflusses der Gruppen in verschiedenen Verbindungen. Man könnte auf die Lehre von der Deformation zurückgreifen; es darf aber in keinem Falle eine tiefere Veränderung angenommen werden, wie dies A. Hantzsch und A. Burawoy tun. Sonst müßte man verschiedene Eigenschaften den Alkylgruppen in den Aminen nach Bredigs Versuchen<sup>7)</sup> und den Chloratomen in der Reihe der Halogenverbindungen des Methans beimessen.

<sup>4)</sup> B. 59, 2134, [1926], 66, 195 [1933].

<sup>5)</sup> Arbeiten d. IV. Mendelejeff-Kongresses, Moskau 1925, 161.

<sup>6)</sup> B. 63, 1901 [1930].

<sup>7)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 13, 279 [1894].

4) Abgelehnt werden alle von mir festgestellten, wahren periodischen Gesetzmäßigkeiten. Meinen Messungen der Aktivität der Chlor-methan-Derivate werden Polanyis Versuche entgegengesetzt. Die Frage nach dem Einfluß des Vorhandenseins oder Fehlens eines Lösungsmittels ist so wenig untersucht, daß es vorderhand schwer fällt, diese Frage zu behandeln. Was aber wichtiger ist: von den Kritikern werden meine neuen, die Periodizität des Aktivitäts-Verhältnisses der Chlor-methan-Derivate bekräftigenden Versuche<sup>8)</sup> nicht erwähnt.

Abgelehnt wird ferner die Periodizität der Exaltations-Veränderung in ungesättigten Verbindungen. Unbegreiflich ist den Autoren die von mir verzeichnete permanente Zunahme des gegenseitigen Einflusses von Doppelbindungen, obschon dies sich ohne weiteres aus den Strukturformeln ergibt. A. Hantzsch und A. Burawoy schreiben: „Mit demselben Recht ließe sich dies für jede beliebige andere Reihenfolge behaupten...“. Ich antworte, bis meine Kritiker kein anderes, dem meinigen gleichwertiges System aufgestellt haben, erachte ich ihre Einwände für unbegründet.

Nicht vernichtet blieb eine von mir festgestellte Periodizität in der Reihe der Brom-nitro-methane: sie ist von den Kritikern übersehen worden.

5) Auf A. Burawoys Kritik meiner Deutung des Baeyerschen Potenzen-Gesetzes erwidere ich folgendes: Sind die Stärken der basischen Stellen verschieden, so ist die Wahrscheinlichkeit der Abgabe eines Elektrons ebenfalls verschieden. Dies ist ein allgemein anerkannter Satz. A. Burawoy gibt folglich seine Theorie der Verschiedenheit der peripheren Funktionen auf, wenn er in meine Berechnung der Wahrscheinlichkeit  $abc$  ( $a = b = c$ ) =  $a^3$  einführt.

6) Über die Eigenschaften der Chlor- und Bromverbindungen von chinoider Struktur. Ich meinte die von Baeyer untersuchten Ionen-Reaktionen. In der diesbezüglichen Widerlegung werden nicht Ionen-Reaktionen, sondern vielmehr Reaktionen, bei welchen höhere Wertigkeiten der Halogene auftreten, angeführt.

A. Hantzsch und A. Burawoy haben „das Gesetz der Periodizität“ unrichtig beleuchtet; es ist daher durch ihre Kritik nicht vernichtet worden, und alle meine Beobachtungen über den Einfluß von Ansammlung und Annäherung die von den Autoren zu meiner Verwunderung als „bemerkenswert“ gekennzeichnet werden, haben ebenfalls ihre Gültigkeit nicht eingebüßt. Aus ihnen resultiert die Möglichkeit von zweierlei Knicken  $\wedge$  und  $\vee$ , sowie der Übergang in die Kontinuerlichkeit. Diese Sätze werden durch längst bekannte Tatsachen, sowie durch Beobachtungen von W. Dilthey<sup>9)</sup> im Gebiete der Diphenylgrünfarbstoffe bestätigt. Es ist schade, daß A. Hantzsch und A. Burawoy nicht angeben, wie diese Tatsachen mit ihrer „allgemeingültigen Gesetzmäßigkeit“ in Einklang zu bringen sind.

<sup>8)</sup> B. **66**, 195—196 [1933].

<sup>9)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **134**, 194—198 [1932].