

if they can be constructed in a number of finite steps. This new viewpoint led to many difficulties. The classical disciplines had to be rebuilt. This was only possible by an exact analysis of mathematical thinking; the methods of mathematical logic were developed, by them it was possible to give a proof of the non-contradictory nature of the classical disciplines of mathematics. But this new understanding of the foundations of mathematics is only one side of modern mathematics. The axiomatic method, first developed in geometry, led to a new classification of mathematical notions. The basic disciplines of modern

mathematics are algebra, theory of ordered sets and topology. This is shown by an analysis of the well-known concept of a real number. By reducing every mathematical concept to a few simple basic notions, the so-called elementary structures, the whole of mathematics now appears as a unity, a hierarchy of structures, wherein the classical disciplines and many new branches of mathematics finds their places. A group of French mathematicians, under the name of *Bourbaki*, are now writing a systematic exposition of the elements of mathematics from this new viewpoint.

## Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. — Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. — Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. — The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

### Eisen(III)-Komplexe mit 3 ungepaarten Elektronen

Das  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion befindet sich in einem  $^6\text{S}_{5/2}$ -Grundzustand und hat daher in allen Salzen und Ionenkomplexen das dem Spin von 5 ungepaarten Elektronen entsprechende magnetische Moment von  $5,92 \mu_B$  ( $\mu_B$  = Bohrsches Magneton). Dasselbe Moment weisen auch Durchdringungskomplexe auf, bei denen keine  $d$ -Bahnen des Zentralatoms für die Bindung benötigt werden. Nach PAULING<sup>1</sup> ist dies zum Beispiel der Fall, wenn 4 Liganden mit  $sp^3$ -Bastardbindungen tetraedrisch am Zentralatom verankert sind. Sind dagegen 6 Liganden mit  $d^2sp^3$ -Bastardbindungen in oktaedrischer Anordnung mit dem Zentralatom verknüpft, so bleiben nur noch drei  $d$ -Bahnen für die Verteilung der fünf  $d$ -Elektronen des Eisen(III)-Ions übrig. Demgemäß wird bei solchen Komplexen, zum Beispiel dem  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , angenähert das magnetische Spindmoment eines ungepaarten Elektrons gefunden<sup>2</sup>. Darüber hinaus könnte das dreiwertige Eisen nach der Paulingschen Theorie auch Koordinationsverbindungen mit 4 Liganden bilden, die durch  $dsp^2$ -Bastardbindungen mit dem Zentralatom verknüpft sind und dementsprechend die Ecken eines Quadrates besetzen. Da in diesem Falle vier  $d$ -Bahnen für die fünf  $d$ -Elektronen zur Verfügung stehen, ist das Spindmoment von 3 ungepaarten Elektronen,  $\mu_{eff} = 3,87 \mu_B$ , zu erwarten. Auf die Existenzmöglichkeit solcher ebenen Eisen(III)-Komplexe schlossen schon CORYELL, STITT und PAULING<sup>3</sup> aus der abnehmenden Suszeptibilität des gelösten Methämoglobins im Verlauf der Titration mit Alkali. Einen Wert von  $\mu_{eff} = 3,81 \mu_B$  ( $22^\circ\text{C}$ ) haben interessanterweise MICHAELIS, CORYELL und GRANICK<sup>4</sup>

<sup>1</sup> L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. 53, 1391 (1931).

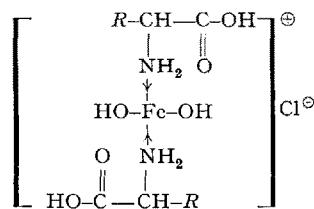
<sup>2</sup> W. BILTZ, Z. anorg. Chem. 170, 161 (1928).

<sup>3</sup> C. D. CORYELL, F. STITT und L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. 59, 633 (1937). — Siehe auch W. A. RAWLINSON, Australian J. exp. biol. med. Sci. 18, 185 (1940).

<sup>4</sup> L. MICHAELIS, C. D. CORYELL und S. GRANICK, J. biol. Chem. 148, 463 (1943).

beim Ferritin erhalten und daraus geschlossen, dass dieses physiologisch wichtige Eisen(III)-Proteid hochmolekulare, kolloidale Eisenhydroxydmizellen enthalten.

Als Modellsubstanzen für das Ferritin dargestellte Eisen(III)-Verbindungen neutraler Aminosäuren wurden von BIELIG und BAYER<sup>1</sup> als Komplexe der folgenden Konstitution mit 4 Liganden am Zentralatom erkannt:



R vgl. Tabelle I

Die magnetischen Eigenschaften dieser synthetischen Komplexe und des Ferritins sind in der Tabelle zusammengestellt. Darin bedeuten  $MG$  das Molekulargewicht,  $\chi_{mol}$  die bei  $22^\circ\text{C}$  mit einer magnetischen Waage gemessene molare Suszeptibilität, wobei die diamagnetische Korrektur für den organischen Anteil nach P. PASCAL<sup>2</sup> berechnet und berücksichtigt ist, und  $\mu_{eff}$  das daraus berechnete effektive magnetische Moment (Fehlergrenze  $\pm 2\%$ ).

Die für die Eisen(III)-Komplexe II-V der neutralen Aminosäuren gefundenen  $\mu_{eff}$ -Werte von etwas mehr als 4 Bohrschen Magnetonen liegen in der Nähe des für 3 ungepaarte Elektronen berechneten Spindmoments von  $3,87 \mu_B$ . Gegenüber der Theorie etwas zu hohe effektive magnetische Momente sind bei Komplexverbindungen von Übergangselementen mit mehr als fünf  $d$ -Elektronen keine Seltenheit. Sie werden durch eine nicht voll-

<sup>1</sup> H.-J. BIELIG und E. BAYER, Naturwissenschaften 42, 125 (1955); Chem. Ber., im Druck (1955).

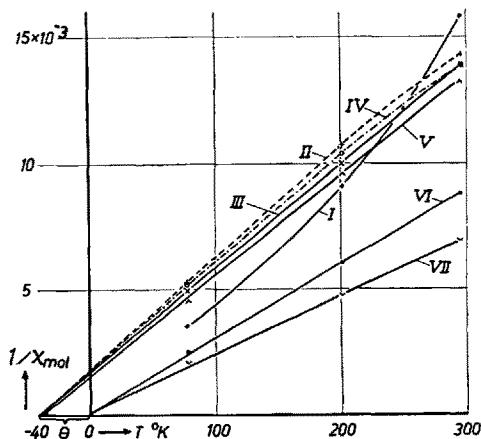
<sup>2</sup> Zusammenfassung in P. W. SELWOOD, *Magnetochemistry*, S. 52 (Interscience Publishers, New York 1943).

Magnetische Eigenschaften des Ferritins und einiger Eisen(III)-Komplexe von Aminosäuren bei 22°C

Nr.	Verbindung	MG	$\chi_{mol} \cdot 10^6$	$\mu_{eff}$
I	Ferritin . . . . .	330*	6200	3,84
II	Dihydroxo-dileucino-eisen(III)-chlorid [R = -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] . . .	388	7000	4,08
III	Dihydroxo-disoleucino-eisen(III)-chlorid [R = -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ] . . .	388	7200	4,14
IV	Dihydroxo-divalino-eisen(III)-chlorid [R = -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] . . .	360	7200	4,14
V	Dihydroxo-dimethionino-eisen(III)-chlorid (R = -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>3</sub> ) . . .	423	7400	4,20
VI	Dihydroxo-diphenylalanino-eisen(III)-chlorid · HCl (R = -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) . . .	492	11300	5,18
VII	Dihydroxo-dilysino-eisen(III)-chlorid · 7 H <sub>2</sub> O · 2 HCl [R = -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub> ] . . .	616	14500	5,87

\* Äquivalentgewicht bezogen auf 1 Atom Eisen.

ständige Unterdrückung der Bahnmomente erklärt. Ähnliche Werte fanden wir auch für die analytisch nicht völlig rein erhaltenen, in Tabelle 1 nicht aufgeführten Eisen(III)-Verbindungen des Leucylglycins ( $\mu_{eff} = 3,95 \mu_B$ ) und der Glutaminsäure ( $\mu_{eff} = 3,80 \mu_B$ ).



Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilitäten des Ferritins und einiger Eisen(III)-Komplexe von Aminosäuren. Die römischen Zahlen entsprechen den in der Tabelle aufgeführten Komplexen.

Der Eisenkomplex der basischen Aminosäure Lysin [VII] unterscheidet sich nicht nur durch einen Mehrgehalt von 2 Molekülen HCl je Eisenatom von den Komplexen der sauren und neutralen Aminosäuren, sondern auch durch ein magnetisches Moment, das mit dem für die 5 ungepaarten Elektronen von Eisen(III)-Salzen berechneten Spinnmoment von  $5,92 \mu_B$  innerhalb der Messgenauigkeit übereinstimmt. Die Zwischenstellung des Komplexes der aromatischen Aminosäure Phenylalanin [VI], der 1 Molekül HCl je Eisenatom enthält, kommt auch in dem Wert von  $\mu_{eff} = 5,18 \mu_B$  zum Ausdruck.

Die Verbindungen VI und VII folgen, wie aus dem  $1/X_{mol} - T$ -Diagramm in der Figur hervorgeht, innerhalb der

Fehlergrenzen dem Curieschen Gesetz. Davon abweichend befolgen die kationischen Koordinationsverbindungen mit 3 ungepaarten Elektronen (II-V) das Curie-Weissche Gesetz mit  $A$ -Werten von etwa -40. Die Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität des als Neutralkomplex erkannten Ferritins<sup>1</sup> lässt sich hingegen, wie aus Figur 1 hervorgeht, nicht durch eine Gerade darstellen. Derartige Abweichungen vom Curieschen Gesetz, die bei verschiedenen Liganden bzw. Ionen an ein und demselben Schwermetallatom in verschiedener Form auftreten, lassen sich nach VAN VLECK<sup>2</sup> durch Heisenbergsche Austauschkräfte sowie durch unvollständige Unterdrückung der Bahnmomente erklären.

Die für die Eisen(III)-Komplexe I-V ermittelten magnetischen Momente zeigen, dass in diesen Verbindungen 3 ungepaarte Elektronen je Eisenatom vorhanden sind, woraus nach der Paulingschen Theorie folgt, dass die 4 Liganden die Ecken eines Planquadrates besetzen. Damit ist unseres Wissens erstmals an Substanzen in fester Form gezeigt worden, dass ein und daselbe Zentralatom magnetisch unterscheidbare Durchdringungskomplexe mit 2 verschiedenen Koordinationszahlen auszubilden vermag.

E. BAYER dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Gewährung eines Stipendiums und Herrn Dozent Dr. H.-J. BIELIG für anregende Diskussionen. Bei der Ausführung der magnetischen Messungen haben uns die Herren A. ÜBERLE und F. LEIBLE unterstützt.

E. BAYER<sup>3</sup> und K. H. HAUSER

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg, den 4. April 1955.

### Summary

Magnetic measurements on iron(III)-complexes of amino acids show that in these compounds, as also in Ferritin, there are 3 unpaired electrons for each iron atom. From this it follows that, according to the Pauling theory, there is a square-planar arrangement of the 4 ligands.

<sup>1</sup> H.-J. BIELIG und E. BAYER, Naturwissenschaften 42, 125 (1955); Chem. Ber., im Druck (1955).

<sup>2</sup> J. H. VAN VLECK, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (Clarendon Press, Oxford 1932), S. 304.

<sup>3</sup> Jetzige Adresse: Biochemische Abteilung des Forschungsinstituts für Rebenzüchtung Geilweilerhof, Siebeldingen (Pfalz).

### DISPUTANDUM

### The Basicity and Steric Configuration of the Diterpene Alkaloids Veatchine and Atisine

In a recent paper<sup>1</sup>, we suggested that veatchine and anhydrous garryine may be represented by the structures I and II respectively. While the evidence for these

<sup>1</sup> L. PAULING, *Nature of the Chemical Bond* (Cornell University Press, 2. ed. 1948), S. 114.

<sup>1</sup> K. WIESNER, R. ARMSTRONG, M. F. BARTLETT, J. A. EDWARDS, J. A. C. S. 76, 4858 (1954); Chem. and Ind. 1954, 132.