

289. Ferdinand Henrich: Zur Geschichte der Natur der Radicale.

(Eingegangen am 3. April 1902.)

Vor einem Jahre habe ich an wenig zugänglicher Stelle ¹⁾ Betrachtungen über die sogen. negative Natur ungesättigter Radicale veröffentlicht. Aus mehreren neueren Abhandlungen, u. a. solchen D. Vorländer's ²⁾, muss ich schliessen, dass die Resultate, die ich l. c. niederlegte, weiteren Kreisen nicht bekannt geworden sind, und dass besonders über die historische Seite des Begriffes von der negativen Natur organischer Radicale noch vielfach Unklarheit herrscht. Darum erlaube ich mir, zur Klärung dieser verwickelten Frage einen kurzen Auszug des historischen Theiles meiner Habilitationsschrift an dieser Stelle zu geben.

Noch in der neuesten chemischen Literatur werden die Ausdrücke »negatives« und »elektronegatives« Radical als gleichwerthig gebraucht. Die letztere Bezeichnung kann nur der alten dualistischen elektrochemischen Radicaltheorie entnommen sein. Darnach waren alle chemischen Verbindungen binär gegliedert. Man schrieb z. B. Schwefelsäure $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nach Berzelius besass nun SO_3 für sich freie negative Elektrizität, und aus diesem Grunde schied es sich bei der Elektrolyse am positiven Pol ab.

Als man dann die Aehnlichkeit vieler organischer Körper in ihrem chemischen Verhalten mit unorganischen erkannte, entstand die dualistische Radicaltheorie, bei der man sich die Radicale mit freier Elektrizität behaftet dachte. Bald lehrte aber das fortschreitende Studium der organischen Verbindungen, besonders der Substitutionserscheinungen, dass zwar die Annahme von Radicalen der Entwicklung der organischen Chemie sehr förderlich wäre, dass aber deren angenommene Beziehung zur Elektrizität mehr ein Hinderniss als einen Fortschritt bedeute.

Liebig spricht in seinem Handbuch der organischen Chemie (1843) den zusammengesetzten Radicalen die Fähigkeit zu, sich mit Sauerstoff oder Schwefel zu Säuren oder Basen vereinigen zu können. Diese Idee ging in Gerhardt's Typentheorie über.

Bekanntlich hat Gerhardt aus den Elementen der älteren Typentheorie und der Radicaltheorie eine neue Typentheorie aufgebaut, die es gestattete, die damals bereits zahlreichen organischen Verbindungen leicht zu übersehen. Alle organischen Verbindungen leitete er von

¹⁾ F. Henrich: »Ueber die negative Natur ungesättigter Radicale«. Erlangen, F. Junge, 1900.

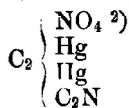
²⁾ Diese Berichte 34, 1633, 1638 [1901]; Ann. d. Chem. 320, 66 und bes. 99.

den vier typischen Verbindungen OH_2 , ClH , NH_3 und HH ab. Indem die Wasserstoffatome jener typischen Verbindungen durch die verschiedenen Radicale ersetzt wurden, entstanden die organischen Körper. Homologe und isologe Reihen gaben ein Bild ihrer Beziehungen zu einander.

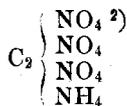
»Vom Standpunkt der Reihe betrachtet, haben die abgeleiteten Glieder jeder dieser Typen nicht identische Eigenschaften, aber ihre Eigenschaften sind in Progression, sodass sie um so abweichender werden, je grösser der Abstand zwischen den Stellen ist, welche die der Vergleichung unterworfenen Glieder der Reihe einnehmen. Dieser Ansicht zufolge umfasst ein Typus gleichzeitig Säuren, Basen und neutrale Salze; die Säuren stehen am einen Ende der Reihe, die Basen am anderen, die neutralen Körper bilden die Vermittelung zwischen beiden Enden. Wenn man der Kürze wegen die Endpunkte als negativ und positiv bezeichnet, so kann man sagen, dass es Gruppen oder organische Radicale giebt, wie Methyl, Aethyl, Phenyl, die, sobald sie an die Stelle von Wasserstoff in den vorhergehenden Typen treten, positive Derivate erzeugen, d. h. mehr oder weniger den Basen ähnliche Körper, während andere Gruppen, wie Acetyl, Benzoyl, Cumyl durch eine ähnliche Substitution negative Derivate geben, d. h. mehr oder weniger den Säuren ähnliche Körper«¹⁾.

In diesen Ausführungen Gerhardt's erblicke ich die Grundlage unserer heutigen Anschauung. Man sieht aber sofort, dass den Begriffen »positives« und »negatives« Radical in der Typentheorie keinerlei Beziehung zur Electricität anhaftet.

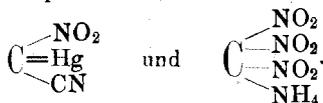
Bekanntlich vermehrte Kekulé später die vier Typen Gerhardt's um einen weiteren: das Sumpfgas oder Methan. Er ertheilte dem Knallquecksilber — es auf diesen Typus beziehend — die Formel:



Als Schischkoff in demselben Jahre fand, dass das Nitroform ein Ammoniumsalz zu bilden vermöge, reichte er dies in den Methan-typus mit der Formel:



ein. Hieraus wurden später die Structurformeln:



¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 60, 144—145 [1851].

²⁾ Alte Atomgewichte.

Als dann V. Meyer die saure Natur der Nitroparaffine entdeckte, konnte er die Formeln der Salze derselben nach obigen Analogieen bilden.

Später lehrten die Untersuchungen von Wislicenus, Conrad, E. Fischer u. A., dass dieser saure Charakter auch bei dem Ersatze von zwei Wasserstoffatomen im Methan durch zwei Carbonyl-Gruppen in Erscheinung trete. Haller wies sodann nach, dass auch die Cyangruppe im Stande sei, den Wasserstoffatomen, die mit ihr am gleichen Kohlenstoff sitzen, den sauren Charakter zu ertheilen. Wie also NO_2 , CO , CN bei der Substitution eines Wasserstoffatoms im Wasser dem anderen Wasserstoffatom sauren Charakter zu verleihen vermochten, so war es auch bei den Wasserstoffatomen von Kohlenwasserstoffresten. Später wies besonders Haller nach, dass auch Wasserstoffatome im NH_3 , bei theilweiser Substitution durch die besprochenen Gruppen, saure Natur annehmen.

Inzwischen hatten aber V. Meyer, Conrad u. A. gefunden, dass jene Wasserstoffatome, die bei besagter Substitution sauren Charakter zeigen, auch mit salpetriger Säure, Diazobenzol, Aldehyden, Säureestern etc. etc. unter Austritt von Wasser etc., oder unter aldolartiger Condensation zu reagiren vermögen, dass sie überhaupt eine erhöhte Reactionsfähigkeit zeigen. Man bildete sich die Vorstellung, dass die Wasserstoffatome in jenen Atomgruppierungen durch die angeführten negativen Gruppen aufgelockert würden

Hatte die Bezeichnung »negatives Radical« bis dahin die Bedeutung gehabt, welche Gerhardt ihr gab, so erweiterte sich dieselbe unter dem Einflusse jener Forschungen. Wenn Wasserstoffatome in den bekannten Atomgruppierungen die besagte Reactionsfähigkeit zeigten, so führte man dieselbe auf die »negative Natur« oder »negative Wirkung« der Radicale zurück, welche mit jenen Wasserstoffatomen C, N etc. substituirt¹⁾).

Die Zahl dieser Radicale mit sogen. negativer Wirkung vermehrte sich rasch durch die Arbeiten V. Meyer's, Conrad's, Haller's u. A., aber die Frage, welche Eigenthümlichkeit der Constitution jenen sogen. negativen Gruppen gemeinsam ist, wurde nicht erörtert. Da versuchte ich 1899²⁾ den Nachweis zu führen, dass alle Radicale und Atomgruppen, welche negative Natur besitzen, ungesättigt sind, und dass die negative Wirkung desto stärker sich geltend macht, je ungesättigter die Radicale sind. Weiter wurde gezeigt, dass alle ungesättigten Atomgruppierungen auch mehr oder weniger jenen reac-

¹⁾ Zuweilen freilich war der Ausdruck »negative Natur« oder »negative Wirkung« eines Radicales der deus ex machina dafür, dass man keine plausible Erklärung für eine Erscheinung finden konnte.

²⁾ Diese Berichte 32, 673 [1899].

tionserleichternden Einfluss ausüben, also sogen. negative Wirkung haben. Damit war zum ersten Male dargethan, dass es der ungesättigte Charakter einer Atomgruppierung ist, welcher die Reactionsfähigkeit von Wasserstoffatomen verursacht, die mit ihnen an C, N etc. haften.

Daraufhin sprach ich die Vermuthung aus, dass die Wasserstoffatome z. B. des Methylenchlorids deshalb nicht in ähnlicher Weise reactionsfähig sind, wie im Acetessigester und Malonester, weil das Chlor in diesen Verbindungen keinen ungesättigten Charakter zeigt¹⁾. In meiner Habilitationsschrift habe ich am Schlusse ausdrücklich die Wichtigkeit des ungesättigten Charakters dargethan und hervorgehoben, dass derselbe wohl der Schlüssel zur Erklärung jener sogen. negativen Wirkung sein werde. — Auch dies wollte ich mir erlauben in historischer Hinsicht zu bemerken, denn dieses wichtigste Resultat meiner Untersuchung ignorirt Hr. Vorländer beinahe vollkommen, soweit meine früheren Arbeiten in Frage kommen. Er begnügt sich damit, anzuführen, dass ich den Satz aufgestellt habe, »dass negative Gruppen stets ungesättigte Gruppen« sind, und wirft mir vor²⁾, dass ich einen Gegensatz »construire« zwischen Gruppen, welche »negativ« sind, wie CO, CN, C₆H₅, und solchen, welche »nicht negativ« sind, wie Cl, OH, OCH₃. Ich bitte Hrn. Vorländer, mir anzugeben, wo ich einen solchen Gegensatz »construirt« habe. Ein Gegensatz zwischen diesen beiden Arten von Gruppen bestand schon längst und besteht noch heute darin, dass CO, CN, C₆H₅ die Wasserstoffatome benachbarter C-, N- etc. Atome reactionsfähig machen, Cl, OH, OCH₃ aber nicht. Dagegen zeigte ich, dass dieser Gegensatz darin seinen Ursprung habe, dass die ersteren Gruppen ungesättigt sind, die letzteren aber nicht (die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs waren damals noch nicht erkannt).

Hr. Vorländer behauptet (Ann. d. Chem. 320, S. 111), dass die Nomenclatur mit dem Worte »negativ« unter allen Bedeutungen unrichtig und schädlich ist. »Unrichtig ist sie, weil nicht die negative Natur der Gruppen hier in dem Vergleich von CO, CN, C₆H₅ mit den Halogenen das tertium comparationis bildet, sondern der verschiedene Sättigungszustand der Gruppen«. Man ist gewiss berechtigt, eine historisch überkommene Bezeichnung schädlich zu nennen, sie als unrichtig zu bezeichnen ist zum mindesten sehr gewagt. Aber die obige Begründung Vorländer's ist auch logisch unrichtig. Die Gruppen CO, CN und C₆H₅ einerseits und die Halogene andererseits werden in der reactionserleichternden Wirkung auf benachbarte Methyl- und ähnliche Gruppen verglichen. Den Vergleichspunkt bildet

¹⁾ Diese Berichte 33, 1438 [1900].

²⁾ Ann. d. Chem. 320, 111.

also diese Wirkung. Dass diese Wirkung bei CO, CN, C₆H₅ u. a., wie ich feststellte, sehr wahrscheinlich in dem ungesättigten Zustande dieser Gruppen ihre Ursache hat, kommt erst in zweiter Linie in Betracht.

Ein kurzer sprachlicher Ausdruck für die reactionserleichternde Wirkung ungesättigter Atomgruppen ist auch heute noch nothwendig, um so mehr, als der Mechanismus der Wirkung noch nicht völlig aufgeklärt ist. Daher schlägt Hr. Vorländer vor, jene reactionserleichternde Wirkung kurz mit dem Namen »reactive Wirkung« zu bezeichnen. Das also, was man früher ganz allgemein als »negative Wirkung« bezeichnete, nennt Hr. Vorländer jetzt »reactive Wirkung«, um die Ausdrücke positiv und negativ in anderem Sinne benutzen zu können, als es bisher üblich war. Soweit es sich um die orga-

nischen Radicale und N:N handelt, bedeuten also die Ausführungen Vorländer's in den meisten Punkten theils Anwendungen, theils Wiederholungen dessen, was ich schon früher¹⁾ entwickelt habe, unter Zugrundelegung einer anderen Nomenclatur. Die Anwendung und Erweiterung der Erkenntniss der reactiven Wirkung des ungesättigten Zustandes, besonders auf den dreiwertigen Stickstoff und die unorganische Chemie, bleibt natürlich Vorländer's Sache.

Im Anschluss an diese Ausführungen seien kurz zwei Berichtigungen zu meiner Habilitationsschrift gegeben.

Ad. S. 17. Hr. Geheimrat E. Fischer war so liebenswürdig, mich darauf aufmerksam zu machen, dass die ersten 1.3-Diketone nicht von Combes, sondern von E. Fischer und Kuzel²⁾ dargestellt wurden. Es waren dies *o*-Nitrocinnamylaceton und Benzoylaceton. Sie zeigten, dass diese Verbindungen in Bezug auf Salzbildung Aehnlichkeit mit dem Acetessigester haben, und bald darauf untersuchten E. Fischer und Bülow³⁾ das Benzoylaceton so genau, dass spätere Forscher nur wenig zufügen konnten.

Ad. S. 31. Schon vor Marckwald erörterte A. v. Baeyer⁴⁾ beim Studium der Benzolfragen ausführlicher als ich früher⁵⁾ angab, die negative Natur der Aethylengruppe. S. 267 heisst es: »In der $\Delta^{2,5}$ -Dihydro(-terephthal)-säure ist das mit dem Carboxyl und einem Wasserstoffatom verbundene Kohlenstoffatom ausserdem mit zwei doppelten Bindungen verknüpft, welche in Folge ihrer negativen Natur dem Wasserstoff eine ähnliche Beweglichkeit verleihen, wie dies beim Acetessigester, dem Benzylecyanid und vielen Körpern von der allgemeinen Formel $\text{R.CH}_2.\text{R}$ der Fall ist.«

¹⁾ Diese Berichte 32, 668 [1899]; Habilitationsschrift; diese Berichte 33, 1435 [1900].

²⁾ Diese Berichte 16, 33 und 2239 [1883].

³⁾ Diese Berichte 18, 2132 [1885]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 251, 267 [1889].

⁵⁾ Diese Berichte 32, 668 [1899].