

Mittheilungen.

376. D. Vorländer: Ueber die sogenannte negative Natur der ungesättigten Radicale.

(Eingegangen am 2. Juni 1902.)

In einer Abhandlung »zur Geschichte der Natur der Radicale« behauptet F. Henrich¹⁾, »zum ersten Mal« dargethan zu haben, »dass es der ungesättigte Charakter einer Atomgruppierung ist, welcher die Reactionsfähigkeit von Wasserstoffatomen verursacht, die mit ihnen an Kohlenstoff, Stickstoff etc. haften«. Dann macht Henrich mir den Vorwurf, dass ich »dieses wichtigste Resultat« seiner Untersuchungen »beinahe vollkommen ignorirt« habe, und dass meine Ausführungen über die Natur der Radicale²⁾ »soweit es sich um die organischen Radicale und $N=N$ handelt«, »in den meisten Punkten theils Anwendungen theils Wiederholungen« dessen bedeuten, was Henrich schon früher entwickelte³⁾.

Hierzu bemerke ich Folgendes:

1. Die Analogie der ungesättigten Gruppen C:C, C:O, C:N in Combinationen mit anderen Elementen geht aus den Arbeiten von Victor Meyer⁴⁾, Marckwald⁵⁾ und Claisen⁶⁾ hervor; mir war sie vor dem Auftreten Henrich's aus Claisen's Untersuchungen über Oxymethylenverbindungen vertraut. Ich wusste, dass die Gruppe H.O.C:C.C:O in Hydroresorcinen mit dem Carboxyl H.O.C:O der Carbonsäuren zu vergleichen ist und nahm in Folge dessen die Leitfähigkeitsbestimmungen der Hydroresorcine⁷⁾ in Angriff. Die Bedeutung des ungesättigten Zustandes für die physikalische und chemische Reactivität der ungesättigten Elemente und Elementgruppen ist seit vielen Jahren bekannt⁸⁾. Namentlich Brühl⁹⁾, Nef¹⁰⁾ und Lap-

¹⁾ Diese Berichte 35, 1773 [1902].

²⁾ Diese Berichte 34, 1633 und 1638 [1901]. Ann. d. Chem. 320, 66 und 99 [1902].

³⁾ Diese Berichte 32, 668 [1899]. Habilitationsschrift [1900]. Diese Berichte 33, 1435 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte 20, 534 und 2944 [1887].

⁵⁾ Diese Berichte 28, 1501 [1895]. ⁶⁾ Ann. d. Chem. 297, 15 [1897].

⁷⁾ v. Schilling und Vorländer, Ann. d. Chem. 308, 184 [1899].

⁸⁾ Vergl. C. Laar, diese Berichte 18, 648 [1885]; 19, 730 [1886]. Szyzkowski, Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 184 [1897].

⁹⁾ Diese Berichte 28, 2847 [1895]. Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 514; 27, 321; 30, 1. Journ. f. prakt. Chem. [2] 50, 119 [1894].

¹⁰⁾ Ann. d. Chem. 298, 202 [1897].

worth¹⁾ haben mit Bestimmtheit darauf hingewiesen, dass die ungesättigten Elemente und Elementgruppen die energiereicheren sind und die grössere Reactionsfähigkeit bedingen. Brühl betont 1895 ausdrücklich den ungesättigten Charakter des Sauerstoffs als Ursache der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Wassers H₂O und des Wasserstoffsperoxyds, welches er als ungesättigte Verbindung H.O:O.H mit dem Acetylen vergleicht. Lapworth hat in seiner Abhandlung »a possible basis of generalisation of intramolecular changes in organic compounds« 1898 die Wirkung der ungesättigten Gruppen stereochemisch zu erklären versucht und giebt im Uebrigen die gleichen Entwicklungen, aber in viel umfassenderer Weise, wie Henrich im Jahre 1899. Henrich ist also nicht, wie er behauptet, der Erste, welcher erkannt hat, dass der ungesättigte Charakter einer Atomgruppe die Reactionsfähigkeit der Wasserstoffatome verursacht. Eine zutreffende Definition der ungesättigten Substanzen, zu welchen Henrich irrtümlicher Weise nur solche mit mehrfachen Bindungen zählt, steht bereits in Remsen's kleinem Lehrbuch der theoretischen Chemie. Ich hatte deshalb das Recht, den Namen Henrich als angeblichen ersten Entdecker zu »ignoriren« und in meiner Abhandlung, welche keine »Geschichte« geben sollte, die reactionserleichternde Wirkung der ungesättigten Elemente in Ammoniak, Aminen, Salpetriger Säure, Aethylen-, Carbonyl-Verbindungen n. s. w. als bekannt vorauszusetzen. Dagegen habe ich fast sämtliche den Gegenstand betreffende Arbeiten Henrich's da citirt²⁾, wo sie hingehören.

2. Nach Henrich ist der Ausdruck von der »negativen Natur der Radicale« in dem Sinne, wie ihn besonders V. Meyer eingeführt hat, nichts Anderes als eine Nomenclatur, und der Begriff »negativ« hat nicht den geringsten Inhalt.

Ich bin dagegen, angeregt durch Betrachtungen von Claisen³⁾, V. Meyer und Jacobson⁴⁾, Nef⁵⁾, v. Baeyer⁶⁾, Liebermann⁷⁾, Michael⁸⁾ und besonders durch Lecture von van't Hoff's »Ansichten über die organische Chemie«⁹⁾ davon ausgegangen, dass das Wort »negativ« unter allen Umständen eine Bedeutung haben muss, z. B. nach Art der negativen und positiven Electricität. Das Wort birgt eine Theorie in sich, welche experimentell zu beweisen ist.

¹⁾ Transact. of Chem. Soc. 73, 445 [1898]; Chem. Centr. 1898, I, 303; II, 270.

²⁾ Diese Berichte 34, 1636 [1901]. Ann. d. Chem. 320, 71 und 111 [1902].

³⁾ Ann. d. Chem. 297, 15 [1897]. ⁴⁾ Lehrbuch I, S. 653 [1893].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 280, 264 [1894]; 287, 280 [1895]; 298, 262 [1897].

⁶⁾ Ann. d. Chem. 269, 171 [1892]. ⁷⁾ Diese Berichte 28, 143 [1895].

⁸⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 37, 523; 40, 179.

⁹⁾ Braunschweig (Vieweg & Sohn) 1881.

Wenn die Erfahrung mit der Theorie nicht übereinstimmt, so ist der Ausdruck »negativ« falsch. In diesem Falle sind Rücksichten auf die längst veraltete und von Henrich so sehr geschätzte Typentheorie belanglos.

Vor allen Dingen nahm ich daran Anstoss, dass auch starke Basen eine sogenannte »negative« Natur aufweisen konnten. Ich habe daher im Anschluss an meine Untersuchungen über die Anlagerung von Malonester an ungesättigte Verbindungen und über Hydroresorcine den Versuch gemacht, die »negative Natur« der ungesättigten Radicale auf experimentellem Wege entweder zu beweisen oder zu widerlegen. Die Versuche wurden im Herbst 1897 bis Sommer 1898 ausgeführt¹⁾. Daraus habe ich den Schluss gezogen, dass »basische Reste in Nachbarstellung zum Carbonyl nicht im Stande sind, den sogenannten negativen Einfluss des Carbonyls der Stärke der Basen entsprechend abzuschwächen oder ganz aufzuheben«, und dass somit der Ausdruck von der negativen Natur der Radicale unzulänglich ist.

Henrich aber betonte in seinen Arbeiten, welche mir nun bekannt wurden (Sept. 1898, Febr. 1899)²⁾, gerade das, was ich als unzulänglich erwiesen hatte. Immer kehrt in seinen Arbeiten der Satz wieder, dass negative Gruppen stets ungesättigte Gruppen sind; oder dass negative Gruppen stets entstehen, wenn Atome in engerer Lagerung zusammentreten; oder »für ein negatives Radical ist es charakteristisch, ja für sein Zustandekommen bestimmend, dass in ihm homogene oder heterogene Atome in engerer Gruppierung, z. B. doppelt oder dreifach unter einander gebunden, vorkommen«³⁾ (»Definition der negativen Gruppen« diese Berichte 33, 1438 [1900]).

Das Gegentheil vom Negativen bildet statt des üblichen Positiven bei Henrich das nicht Negative. Auf S. 45 seiner Habilitationsschrift sagt Henrich: »Wenn wir bedenken, dass die Hydroxylgruppe keine negative Gruppe ist, und dass überhaupt keine gesättigte Gruppe gefunden werden kann, welche negative Wirkung zeigt« u. s. w.⁴⁾. Hier tritt die ganze Haltlosigkeit der Nomenclatur mit dem Worte negativ zu Tage. Wenn das Hydroxyl »keine negative Gruppe« ist, was ist es dann für eine? Nach Henrich müssten auch Chlor und Brom, soweit sie gesättigt sind, keine negativen Radicale sein. Aber dies widerspricht der üblichen Auffassung von Hydroxyl und Halogenen als negative Radicale im Sinne van't

¹⁾ »Ueber den Einfluss des Carbonyls auf benachbarte Gruppen«. Abhandl. der naturforsch. Ges. 21, 235 [1899]. Halle a. S. (Max Niemeyer). Chem. Centralblatt 1899, 1, 729.

²⁾ Diese Berichte 31, 2103 [1898]; 32, 668 [1899].

³⁾ Dieser Satz ist gesperrt gedruckt.

⁴⁾ Es folgt die oben abgedruckte Definition negativer Gruppen.

Hoff's¹⁾, ein Widerspruch, welchen Henrich als solchen niemals empfunden hat, denn sonst hätte Henrich ihn beseitigen müssen, statt ihn in seiner Definition negativer Gruppen zu verschärfen.

Henrich hat sich die Aufgabe nicht gestellt, welche ich im Auge hatte: Darlegung und Definition der Beziehungen, welche zwischen dem reactionserleichternden Einfluss der ungesättigten Radicale und dem negativen bezw. positiven Charakter der Elemente bestehen, so dass die Ausdrücke basisch, sauer, positiv, negativ, gesättigt, ungesättigt eine Bedeutung haben. Wenn Hr. Henrich jetzt die Priorität für sich reclamirt, die Aufgabe, wenn auch nur zum Theil, gelöst zu haben, so erhebt er Ansprüche, welche ihm nicht zukommen.

3. Im Gegensatz zu Henrich bin ich in den citirten Abhandlungen (diese Berichte 34, 1633 folg. [1901] und Ann. d. Chem. 320, 66 und 108 [1902]) zu dem Resultat gekommen, dass die Wirkung der ungesättigten Radicale nicht identisch ist mit der negativen Natur, sondern dass sie als eine spezifische neben den negativen und positiven Aeusserungen der Elemente sich geltend macht²⁾. Henrich's Entwicklungen sind unhaltbar, weil er den Begriff ungesättigt zu eng fasst und nur in Richtung auf Wasserstoffbeweglichkeit berücksichtigt; dann, weil er in Unklarheit über das Wort negativ die Basen nicht in den Bereich der Betrachtung ziehen kann.

Ich habe ferner hervorgehoben und auch experimentell begründet³⁾, dass die ungesättigten Elemente in Combination mit anderen nicht immer zuerst angegriffen werden, wie Henrich⁴⁾ meint, sondern dass es auf das Verhältniss ankommt, in welchem die anderen Elemente zu den ungesättigten stehen. Demnach ist die Frage, ob in einer Combination z. B. E:E.E.H die Doppelbindung oder der Wasserstoff den primären Angriffspunkt bilden, nebensächlich; beide können zuerst angegriffen werden.

Ich bemerke schliesslich, dass die Abhandlung über positive und negative Radicale (Ann. d. Chem. 320, 99—108 [1902]), in welcher

¹⁾ »Ansichten« und »Vorlesungen« III, 80 [1900].

²⁾ Vergl. die Theorie des Zusammenwirkens des verschiedenen Sättigungszustandes mit dem negativen bezw. positiven Charakter der Elemente, Ann. d. Chem. 320, 120 [1902].

Die Beispiele, welche van't Hoff anführt (»Vorlesungen« III, 79 und 133), um zu zeigen, dass bisweilen durch Gruppierung von Elementen ganz neue, unerwartete Eigenschaften entstehen (Quaternäre Ammoniumbasen, Trimethylsulfoniumhydroxyd, Diphenyljodoniumhydroxyd, Verhältniss von Ameisensäure zu Kohlensäure) lassen sich auf Grund der gegebenen Definitionen ohne jede Schwierigkeit dem Gesamtbilde einfügen und sind keine besonderen Ausnahmen.

³⁾ Diese Berichte 34, 1642 [1901]. ⁴⁾ Diese Berichte 33, 1437 [1900].

ich nachgewiesen habe, dass die bisher gebräuchliche Auffassung der Elementgruppen als positive bzw. negative die Erklärung chemischer Reactionen erschwert und durch Berücksichtigung der Natur der einzelnen, gruppenbildenden Elemente entbehrlich gemacht werden kann, mit Henrich's Untersuchungen in gar keinem Zusammenhange steht.

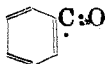
Hoffentlich sieht Hr. Henrich nun ein, dass meine Ausführungen über die Natur der Radicale weder »Anwendungen« noch »Wiederholungen« dessen enthalten, was er »schon früher entwickelt« hat.

377. August Klages: Ueber Doppelverbindungen aromatischer Ketone mit Orthophosphorsäure.

(Eingegangen am 14. Juni 1902.)

Die Bildung von Doppelverbindungen fettaromatischer Ketone mit Phosphor- und Arsen-Säure ist von Klages und Allendorff¹⁾ in der Reihe des Acetophenons beobachtet worden. Nach A. von Baeyer²⁾ sind diese Verbindungen zur Klasse der Oxoniumsalze zu rechnen, mithin Derivate des vierwerthigen Sauerstoffs.

Neuerdings hat Raikow³⁾ gefunden, dass aromatische Säureester und Aldehyde ebenfalls die Fähigkeit zeigen, sich mit Orthophosphorsäure zu vereinigen, sodass, von verschiedenen, näher bezeichneten Ausnahmen abgesehen, Substanzen, die den Rest



enthalten, zur Bildung von Oxoniumsalzen befähigt sind, sobald die Carbonylgruppe mit Wasserstoff (Gruppe der Aldehyde), mit Alkyl (Gruppe der Ketone) oder mit dem Oxyalkylrest (Gruppe der Säureester) verbunden ist.

Raikow hat an die Bildung dieser Doppelverbindungen eine Anzahl theoretischer Speculationen im Sinne der V. Meyer'schen Theorie von der räumlichen Ausdehnung der Substituenten geknüpft und unter anderem auch hervorgehoben, dass nach seiner Anschauung fettaromatische Ketone mit grösserem Alkylrest, als CH_3 , zur Bildung von Doppelverbindungen nicht befähigt sein sollten.

Diese Ansicht deckt sich im allgemeinen mit den experimentellen Befunden, die im Laufe der letzten Jahre gelegentlich anderer Unter-

¹⁾ Diese Berichte 31, 1298 [1898]. ²⁾ Diese Berichte 35, 1212 [1902].

³⁾ Chemiker-Zeitung 1900, 367; 1901, 1134.