

568. Ferd. Henrich: Zur Geschichte der Natur der Radicale.

(Eingegangen am 1. October 1902.)

Vor kurzer Zeit¹⁾ war ich genöthigt, Hrn. Vorländer darauf aufmerksam zu machen, dass seine Abhandlungen²⁾ — soweit sie die organischen Radicale und $\overset{\text{III}}{\text{N}} = \overset{\text{III}}{\text{N}}$ - betreffen — in vielen Punkten theils Anwendungen, theils Wiederholungen dessen sind, was früher³⁾ schon von mir dargethan war. Hr. Vorländer antwortet⁴⁾ mit der Behauptung, dass meine citirten Arbeiten nichts principiell Neues enthielten und führt Arbeiten von V. Meyer, Marckwald, Claisen, Lapworth u. A. an, die das beweisen sollen.

Dadurch ist zunächst der Verdacht erregt worden, dass ich die grundlegenden und wichtigen Arbeiten von V. Meyer, Marckwald und Claisen nicht berücksichtigt habe. Demgegenüber weise ich darauf hin, dass diese Arbeiten von mir an zwei Stellen⁵⁾ nicht nur citirt, sondern sogar referirt wurden. Was die Arbeit von Lapworth anbetrifft, in der Tautomerie- und Benzol-Fragen discutirt werden, so kann sich jeder Fachgenosse durch Nachlesen im Original davon überzeugen, dass in derselben auch nicht eine einzige der Reactionen erklärt ist, die ich behandelte. Der Vorwurf, längst Bekanntes nicht gebührend berücksichtigt zu haben, kann mich somit nicht treffen. Es bleibt die Behauptung Vorländer's, dass meine Arbeiten nur Anwendungen der oben citirten Abhandlungen sind und nichts Neues enthalten. Einen durchaus einwandfreien Beweis für die Unrichtigkeit dieser Behauptung liefert — Hr. Vorländer selbst!

Im Jahre 1899 beschäftigte er sich bereits mit der sogenannten negativen Natur. Seine Resultate finden sich in einer nicht ganz leicht zugänglichen Abhandlung »Ueber den Einfluss des Carbonyls auf benachbarte Gruppen«⁷⁾. Indem Hr. Vorländer hier das Für und Wider der Frage nach der negativen Natur erwägt, führt er S. 239—240 eine Reihe von Reactionen auf, die er auf Grund der bisherigen Ansichten nicht erklären kann. Es sind dies die Reactionsunfähigkeit der Methylengruppe im Methylenchlorid, die Reactionsfähigkeit der Methylgruppe im α -Picolin, Chinaldin u. a. Nun waren damals

¹⁾ Diese Berichte 35, 1773 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 34, 1633, 1638 [1901]; Ann. d. Chem. 320, 66, 99.

³⁾ Diese Berichte 32, 668, 33, 1435 [1899]; Habilitationsschrift Erlangen Fr. Junge 1900.

⁴⁾ Diese Berichte 35, 2309 [1902].

⁵⁾ Diese Berichte 32, 668 [1899]; Habilitationsschrift S. 23, 31, 32.

⁶⁾ Transact. of Chem. Soc. 73, 445 [1898].

⁷⁾ Abhandlungen der naturforschenden Ges. zu Halle 21, 235 [1899].

die Abhandlungen von V. Meyer, Marckwald, Claisen und Lapworth schon bekannt. Von Claisen's Abhandlung, die er l. c. referirt, behauptet Hr. Vorländer neuerdings sogar¹⁾, dass er durch dieselbe mit der Analogie der ungesättigten Gruppen C:C, C:O, C:N in Combinationen mit anderen Elementen vollkommen »vertraut« worden war. Warum hat er es dann aber mir überlassen, in demselben Jahre (1899) darauf hinzuweisen²⁾, dass die Reactionsfähigkeit der Methylgruppe im α -Picolin und Chinaldin ebenfalls auf einer Analogie von C:O mit C:N beruht? Warum ist er nicht im Stande, die anderen von ihm besonders gekennzeichneten Reactionen aufzuklären, die sich doch aus meinen Entwicklungen so ziemlich alle von einem allgemeinen Gesichtspunkte aus erklären liessen? Weil Hr. Vorländer trotz der von Claisen bewiesenen Analogie von C:C, C:O, C:N noch nicht erkannt hatte, von welcher Bedeutung der ungesättigte Charakter dieser Gruppen bei jenen Reactionen ist. Auf Letzteres wurde damals aber von mir bereits ausdrücklich aufmerksam gemacht³⁾. Zwei Jahre später erkannte dann auch Hr. Vorländer die Wichtigkeit des ungesättigten Zustandes bei jenen Atomgruppierungen und ist nun auf einmal im Stande⁴⁾, eine Erklärung für die Reactionsunfähigkeit der Methylengruppe im Methylenchlorid, Chloroform etc. zu geben. Freilich vergisst er, binzuzufügen, dass dieselbe Erklärung von mir bereits früher an zwei Stellen⁵⁾ gegeben wurde. Wenn Hr. Vorländer dann weiter hervorhebt⁶⁾, dass man nicht voraussagen könne, ob in der Atomgruppierung HE₁.E₂:E₃⁷⁾ bei den bekannten chemischen Reactionen die ungesättigte Gruppe oder der Wasserstoff oder beide zuerst angegriffen werden, so wiederholt er nur meine Ansicht, denn auch ich habe diese Frage offen gelassen⁸⁾.

Alle diese Thatsachen kann Hr. Vorländer nicht aus der Welt schaffen, auch wenn er noch viel mehr Literatur anführt als in seiner Erwiderung, diese Berichte 35, 2309 [1902].

¹⁾ Diese Berichte 35, 2309 [1902].

²⁾ Diese Berichte 32, 674 [1899]. Diese Erklärung hat bereits von verschiedenen Seiten Zustimmung gefunden, vergl. Erlenmeyer, Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 165; F. Sachs, diese Berichte 33, 961 [1900]; Feist, diese Berichte 35, 1648 [1902].

³⁾ Diese Berichte 32, 673 [1899]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 320, 112 [1902].

⁵⁾ Diese Berichte 32, 1438 [1899]; Habilitationsschrift S. 55 [1900].

⁶⁾ Diese Berichte 35, 2312 [1902].

⁷⁾ Diese Schreibweise halte ich für zutreffender als die von Vorländer benutzte HE.E:E.

⁸⁾ Habilitationsschrift S. 55.

Dass die Natur der einzelnen Elemente, so wie es ihre Stellung im periodischen System mit sich bringt, sehr wesentlich die Natur der Radicale beeinflusst, ist eine längst erkannte Thatsache. Sie ging aus der verschiedenen Intensität der Reactionen hervor, wenn sich z. B. C:C statt C:O in obiger Atomcombination befindet. Wenn Hr. Vorländer das durch die Namen positiv und negativ nach Art der positiven und negativen Elektrizität zum Ausdruck bringen will, so ist das doch nichts anderes, als ein Nomenclaturvorschlag, in Anlehnung an die bekannte elektrochemische Reihe der Elemente. Auf einen Nomenclaturvorschlag kommt es auch heraus, wenn Hr. Vorländer statt der bisher üblichen Namen für die reactionserleichternde Wirkung (negative Natur etc.) den Namen »reactive Wirkung« vorschlägt. Der letztere Name hat dann durchaus denselben Inhalt wie die früheren.

Ob man sich der früheren oder der neuen Namen bedient, das ist meiner Meinung nach lange nicht von der Bedeutung wie die Erkenntnis, dass die Analogie von C:C, C:O, C:N in den bekannten Reactionen auf dem ungesättigten Charakter derselben beruht.

Hr. Vorländer wird nun wohl einsehen, dass ihm unmöglich die Priorität dieser Erkenntnis zukommen kann; denn in demselben Jahre, in welchem die Reactionsfähigkeit der Methylgruppe im α -Picolin, Chinaldin etc. etc. von mir auf Grundlage des ungesättigten Charakters gewisser Atomgruppierungen erklärt wurde, hatte er ja noch selbst öffentlich den Beweis erbracht¹⁾, dass er jene Reactionen nach den bisherigen Ansichten nicht erklären kann²⁾.

¹⁾ Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Halle 21, 239—240.

²⁾ Die Anwendung und Erweiterung der reactiven Wirkung des ungesättigten Zustandes auf den ungesättigten Stickstoff und die anorganische Chemie, habe ich ausdrücklich als Hrn. Vorländer's Sache bezeichnet. Diesbezügliche Vorwürfe können mich also nicht treffen.