

**22. Jul. Obermiller: Eine letzte Erwiderung an
Hrn. Holleman bezüglich meiner Priorität.**

(Eingegangen am 27. Dezember 1911.)

Gegen meine kürzlich erfolgte Reklamation¹⁾ betreffs der Priorität meiner Darlegungen über das Problem der Benzol-Substitution wendet sich Hr. Holleman²⁾ und sucht zu beweisen, daß seine Anschauungen hierüber wesentlich von den meinigen abweichen. In den prinzipiell wichtigen Punkten kann ich ihm dies jedoch nicht zugeben. Auf alle die kleinen Einzelheiten seines Beweisversuches, die zum Teil stark von dem eigentlichen Thema der Prioritätsfrage abweichen, kann ich mich hier nicht einlassen. Das Folgende dürfte aber doch zur Genüge erkennen lassen, daß die von ihm durchweg beanspruchte Originalität ihm höchstens in untergeordneten Einzelheiten zuerkannt werden könnte. Im übrigen verweise ich nochmals auf die in meiner obigen Reklamation, sowie etwas früher³⁾ gemachten Ausführungen.

Fürs erste ist zuzugeben, daß Hr. Holleman in sehr dankenswerter Weise bemüht gewesen ist, eine in dieser Vollständigkeit vorher nicht vorhanden gewesene Zusammenstellung der von ihm und anderen beobachteten Orientierungseinzelheiten zu geben⁴⁾. Ich jedoch hatte bereits vor ihm eine immerhin recht große Anzahl von besonders charakteristischen Fällen dieser Art in einer Monographie⁵⁾ vereinigt, die eine Zusammenfassung von früheren Publikationen von mir darstellte. Es war mir dort gelungen, gewisse Gesetzmäßigkeiten der Substitution festzulegen, mit deren Hilfe ich auch bei komplizierteren Benzolderivaten den Ort der größten Reaktionsfähigkeit mit einiger Sicherheit voraussagen konnte. Hr. Holleman, der nachher im großen und ganzen auf dasselbe hinauskam, betonte dabei aber ausdrücklich (S. 475), »daß es bis jetzt nicht gelungen sei vorauszusagen, wohin ein anwesender Substituent einen zweiten dirigieren wird.« Im Gegensatz zu ihm hatte ich zwar keine schärfere Unterscheidung zwischen einer *ortho*- und einer *para*-Orientierung gemacht, dafür jedoch mit einem gewissen Erfolge festzulegen versucht, welche allgemeineren Reaktionsbedingungen eine Begünstigung bzw. eine Zurückdrängung der *ortho*-Substitution hervorzurufen vermögen (S. 87).

Die *ortho*- und *para*-Orientierung habe ich als das Resultat des Vorwaltens eines reaktionsbegünstigenden Einflusses, die *meta*-Orientierung als dasjenige eines hemmenden Einflusses erklärt, welche letzteren ich dann auf sogenannte sterische Hinderung zurückführen zu dürfen glaubte. Da diese von mir angenommenen Beziehungen zwischen *meta*-Orientierung und sterischer Hinderung von Hrn. Holleman wiederholt jetzt als das Resultat eines Zirkelschlusses bezeichnet worden sind, so kann ich immer nur auf meine Monographie verweisen, wo ich die Anschauung, daß die hemmenden Einflüsse als

¹⁾ B. 44, 3179 [1911]. ²⁾ B. 44, 3556 [1911].

³⁾ J. pr. [2] 82, 462 [1910].

⁴⁾ Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern. Leipzig 1910.

⁵⁾ Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern. Leipzig 1909.

die direkte Ursache der *meta*-Orientierung zu betrachten sind, jedenfalls vollkommen entwickelt hatte, ehe ich den Grund für diese Hemmungen in sterischer Hinderung gesucht habe.

Hr. Holleman, der im Gegensatz zu mir von der an sich keineswegs originellen Voraussetzung ausgeht, daß jeder Substitution eine echte Addition vorausgeht, führt die *ortho*- und *para*-Orientierung dann in ähnlicher Weise auf einen beschleunigenden Einfluß auf die Addition, die *meta*-Orientierung auf einen verzögernden solchen Einfluß zurück. Er betont jetzt, daß diese Behandlungsweise des Problems »wesentlich« von der meinigen abweiche, weil er dabei »unscharfe« Begriffe, wie sterische Hinderung, vermieden habe und dafür den »scharf definierten Begriff der Substitutionsgeschwindigkeit« eingeführt habe. — Diesen Einwurf hätte er sich leicht sparen können, wenn er meine Ausführungen vorher etwas genauer sich angesehen hätte. Es würde ihm dabei aufgefallen sein, daß gerade ich zuerst die ganze Behandlung der Orientierungsfrage von dem Unterschiede in der Geschwindigkeit überhaupt abhängig gemacht habe, mit der die einzelnen Substitutionen erfolgen.

Ganz unverständlich war mir vollends seine Behauptung, daß ich eine »entschiedene Änderung meines Standpunktes zugunsten seiner Anschauungen« vollzogen habe, da bei mir jetzt »keine Rede mehr davon sei, daß die *ortho*- und *para*-Orientierungen auf ganz andere Weise zustande kommen, als die *meta*-Orientierungen«. — Ich stehe nach wie vor auf dem Standpunkte, daß diese andere Weise das Dominieren eines anderen Einflusses ist, und ich dünke, daß doch auch nach der Hollemanschen Auffassung die *meta*-Orientierung das Resultat eines solch anderen Einflusses als die *ortho*- und *para*-Orientierung ist.

Was den bereits erwähnten Vorwurf anbetrifft, daß ich mit der sterischen Hinderung einen unscharfen Begriff¹⁾ in die Behandlung der Frage hineingebracht habe, so kann ich diesen Vorwurf ruhig auf mir sitzen lassen. Hat doch auch Hr. Holleman u. a. besonders in dieser Frage theoretische Spekulationen etwa über den Mechanismus und das Zustandekommen einer Substitution sich gestattet, ohne dabei zu allgemein befriedigenden Resultaten gelangt zu sein, wie ich es schon einmal dargelegt habe.

Theoretische Spekulationen will er mir eben anscheinend durchweg verwehren. So meinte er weiter, daß man mit meiner Annahme, nach welcher sämtliche Substituenten sowohl einen reaktionsbegünstigenden, wie auch einen reaktionshemmenden Einfluß auszuüben vermögen, »jeden Anhaltspunkt verloren habe und zur reinsten Willkür in der Erklärung der Erscheinungen gekommen sei«. Es wäre mir recht interessant gewesen zu erfahren, wie er es sich denn zu erklären weiß, daß die Nitrogruppe die Reaktionsfähigkeit von Kernwasserstoffen im allgemeinen herabzusetzen, diejenige eines kernsubstituierten Halogens aber zu steigern vermag, und daß die Reaktionsfähigkeit eines solch letzteren bei dem Chlor-dinitro- ψ -cumol von Nietzki und

¹⁾ Die anderen von ihm dort noch angeführten »unscharfen« Begriffe sind in meinen Ausführungen jedenfalls nicht zu finden.

Schneider¹⁾ z. B. durch die sogar nach seiner Auffassung reaktionsbegünstigenden Methylene wieder vernichtet ist, ebenso wie auch die Bildung von Rosanilinen nach Nölting²⁾ durch den Eintritt von ein bis zwei *meta*-ständigen Alkylen in das Anilin anscheinend unmöglich gemacht wird.

Zur Beurteilung der Hollemanschen Ausführungen sei hier noch ein Beispiel gebracht. Er sagt, ob eine Gruppe platzversperrend wirken kann, hänge nach mir nur von ihrer Größe ab. Es sei aber nicht schwer zu sagen, daß man mit dieser Hypothese sofort in Schwierigkeiten komme, wenn man z. B. »finden wolle, welche Substituenten *ortho*-*para*-substituierend (= orientierend?), und welche *meta*-substituierend wirken. Die Nitrogruppe z. B. dirigiere nach *meta*, das viel schwerere Brom und Jod nach *para-ortho*«. Nun mit eben diesem Beispiele hatte gerade ich darauf verwiesen³⁾, daß diese wohl auf Victor Meyer zurückzuführende Ansicht (!) unmöglich richtig sein könne. Im übrigen ist es mir niemals eingefallen zu behaupten, aus dem Atom- bzw. Gruppengewicht eines Substituenten direkt seine Orientierungsart ableiten zu können; auch glaube ich füglich bezweifeln zu dürfen, daß Hr. Holleman eine solche Voraussage von vornherein möglich ist.

Basel. Universitätslaboratorium.

23. M. Nierenstein: *m*-Carboäthoxy-benzoessäure. (Berichtigung.)

(Eingegangen am 22. Dezember 1911.)

Vor einiger Zeit habe ich mit Hr. K. C. R. Daniel⁴⁾ über diese Verbindung berichtet und eine theoretische Zusammensetzung von C = 52.17 und H = 4.34 angegeben, während C₁₀H₁₀O₅ C = 57.12 und H = 4.80 verlangt. Ich habe auf Grund der Berechnung der Analyse, die am 5. 5. 1909 ausgeführt wurde, als gefunden C = 52.04 und H = 4.19 publiziert. Bei Nachrechnung dieser Analyse: 0.1972 g Sbst.: 0.4132 g CO₂, 0.0882 g H₂O finde ich C = 57.15, H = 4.97. Eine neue Analyse des Präparates gab: 0.2063 g Sbst.: 0.4322 g CO₂, 0.0934 g H₂O, was C = 57.13, H = 5.02 entspricht. Wie sehr auch dieser peinliche Irrtum zu bedauern ist, so hoffe ich doch, daß ich denselben durch diese Publikation aufgeklärt habe.

Bristol, 20. Dezember 1911. Biochemisches Universitätslaboratorium.

¹⁾ B. 27, 1428 [1894].

²⁾ Vergl. Kehrman, B. 23, 136 [1890].

³⁾ J. pr. [2] 75, 6 [1907]. Mein Buch S. 86.

⁴⁾ B. 44, 703 [1911].