Vierter Abschnitt.

Im Laufe der vierziger Jahre haben sich die Forscher, die während der vorhergehenden beiden Jahrzehnte in so hervorragender Weise die Entwicklung der organischen Chemie gefördert hatten, meistens anderen Arbeitsgebieten zugewandt. Nachdem Liebig 1840 sein epochemachendes Werk, „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie", veröffentlicht hatte, nahm sein Interesse an der organischen Chemie ab. Er befaßte sich von da an wesentlich mit dem Bestreben, die Chemie nach jenen beiden Richtungen hin nutzbar zu machen. Wöhlers Arbeiten über Narkotin und Chinon aus dem Jahre 1844 waren seine letzten größeren Untersuchungen über organische Verbindungen. Dumas, der im Anschluß an die Atomgewichtsbestimmung des Kohlenstoffs im Laufe der vierziger Jahre sich der Ermittlung dieser Konstanten für andere Elemente zuwandte, veröffentlichte als letzte organische Arbeit 1847 seine Untersuchungen über Säurenitrile. Nachdem Mitscherlich seine Abhandlungen über Gärung und Hefe publiziert hatte, beschäftigte er sich von da an hauptsächlich mit krystallographischen und geologischen Untersuchungen. Daß Bunsen nach Vollendung seiner Kakodylarbeit keine organische Arbeit mehr in Angriff nahm, ist schon früher erwähnt worden. Nur Laurent hat, wie seine letzten Publikationen und sein 1854 erschienenes Werk „Méthode de Chimie" beweisen, bis zu seinem Tode sich eingehend mit organischer Chemie beschäftigt.

Von Anfang der vierziger Jahre an gelangte eine Generation jüngerer Chemiker zu führender Stellung. In erster Linie waren es die in den Jahren 1816—1818 geborenen Gerhardt, Würtz, Hofmann und Kolbe. Im Gegensatz zu den Forschern, in deren Laboratorien sie sich ausgebildet hatten, wurde während ihres ganzen Lebenslaufs die organische Chemie ihr fast ausschließliches Arbeitsgebiet

In diesem vierten Abschnitt sollen diejenigen Untersuchungen besprochen werden, die in der Zeit von Mitte der vierziger Jahre bis zum Ende der fünfziger in Angriff genommen wurden, jedoch mit Ausnahme derjenigen, über die schon in dem vorhergehenden eingehend berichtet ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0143-0 DFG

Sechsundzwanzigstes Kapitel.

Gerhardts Klassifikation und Laurents Gesetz der paaren Atomzahlen.

Charles Gerhardt, der einer in der Rheinpfalz ansässigen Bierbrauerfamilie entstammte, war am 21. August 1816 in Straßburg geboren, wo sein Vater sich niedergelassen hatte. Da dieser eine Bleiweißfabrik gegründet hatte, in die der Sohn eintreten sollte, so besuchte dieser im Alter von fünfzehn Jahren als Hospitant die Polytechnische Schule in Karlsruhe und dann die Handelsschule in Leipzig. Im Frühjahr 1834 mußte er in das väterliche Geschäft eintreten, welches zum Unglück für seine wissenschaftlichen Bestrebungen in schlechte Verhältnisse geraten war. Doch konnte er es möglich machen, im Winter 1836/37 in Liebigs Laboratorium zu arbeiten. Nachdem er wieder im Geschäft tätig sein mußte, wanderte er im Herbst 1838 nach Paris. Er hörte die Vorlesungen von Dumas und Despretz, war aber gezwungen, den größten Teil des Tages mit Übersetzungen zuzubringen. Nur nebenbei konnte er in Chevreuls Laboratorium arbeiten, in dem er seine Untersuchungen über Hellenin und in Gemeinschaft mit Cahours eine Arbeit über ätherische Öle ausführte. 1841 wurde ihm provisorisch und 1844 definitiv die Professur der Chemie an der naturwissenschaftlichen Fakultät in Montpellier übertragen. Als Laurent, mit dem er in ein inniges Freundschaftsverhältnis getreten war und mit dem er zusammen arbeiten wollte, nach Paris übergesiedelt, nahm er 1848 einen sechsmonatlichen Urlaub, und als dieser nicht verlängert wurde, seinen Abschied und gründete in Paris ein privates Unterrichtslaboratorium. Nachdem er einen Ruf an das neugegründete Polytechnikum in Zürich abgelehnt hatte, wurde ihm 1855 die Professur der Chemie in Straßburg übertragen. Jetzt gelangte er endlich in eine Stellung, in der er ohne Sorgen wissenschaftlich arbeiten konnte, aber am 19. August 1856, zwei Tage vor seinem vierzigsten Geburtstag, ist er an akuter Peritonitis gestorben. Ausführlich sind Leben und Leistungen in dem Werk „Charles Gerhardt, sa vie, son oeuvre et sa correspondance par E. Grimaux et Ch. Gerhardt“[1]) beschrieben. In betreff der Beziehungen zu Laurent sagte Würtz[2]): „La grande figure de Gerhardt ne sera point separée de Laurent, leur oeuvre fut collective, leur talent complémentaire, leur influence reciproque.“

Von Anfang seiner chemischen Studien zeigte Gerhardt eine große Vorliebe für Systematik, so hatte er, erst achtzehn Jahre alt, versucht, durch eine Neuberechnung der Silikatanalysen die richtigen Formeln der Mineralien zu ermitteln. Berzelius bezeichnete diese

[1]) Letzterer war sein Sohn und von Beruf Ingenieur.
[2]) Moniteur scientifique 1862, 473.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0144-5 DFG

Arbeit als eine sehr verdienstvolle. Nachdem er sich der organischen Chemie zugewandt hatte, veröffentlichte er 1842 eine Abhandlung[1]) „Recherches sur la classification chimique des corps organiques". Der scharfe Ton, in dem er die damals als richtig angesehenen Äquivalente als falsch erklärte, erregte nicht nur Widersprüche, sondern auch Unwillen. Auch war er in dieser ersten Publikation nicht glücklich in der Wahl der Äquivalente und des für die Feststellung der Formeln benutzten Gasvolumens. Im darauf folgenden Jahre[2]) hat er aber die Atomgewichte so gewählt, daß sie den Formeln H_2O, CO_2 und NH_3 entsprechen, für $O = 100$, $H = 6{,}25$, $C = 75$ und $N = 87{,}5$, in den späteren Publikationen ist er von $H = 1$ ausgegangen, also von $O = 16$, $C = 12$ und $N = 14$.

Von den Chemikern war Gerhardt der erste, der in konsequenter Weise alle Formeln auf dasselbe Gasvolum und zwar auf zwei Volume bezog. Hierzu gelangte er aber nicht von physikalischen, sondern von rein chemischen Betrachtungen über die bei der Zersetzung organischer Verbindungen auftretenden Körper. Auf Grund derselben nahm er an, daß der größte Teil der damals angenommenen Formeln zu halbieren sei. „Pour moi il est demontré que nos formules organiques sont pour la plupart de moitié trop fortes comparativement aux formules minérales." Er nimmt daher für Essigsäure $C_2H_4O_2$ und für Silberacetat $C_2AgH_3O_2$ an. Aus der Zusammensetzung der Chloressigsäure $C_2HCl_3O_2$ zieht er die wichtige Folgerung, daß diese Säure kein Wasser enthalten könne, da nach seiner Ansicht für Wasser H_2O und für Silberoxyd Ag_2O anzunehmen ist. „D'après cela je tiens la preuve la plus directe qu'il n'y a pas d'eau dans nos acides et point d'oxydes dans les sels."

Ferner hat er aus der Formel C_2H_6O für Alkohol und $C_4H_{10}O$ für Äther die Folgerung gezogen, daß zur Bildung von Äther zwei Äquivalente Alkohol und für Aceton $= C_3H_6O$ zwei Äquivalente Essigsäure nötig sind. Diese und ähnliche Vorgänge erklärte er durch die Annahme, daß jede der beiden in Reaktion tretenden Atomgruppen bei der Elimination von H_2O oder von CO_2 einen Teil ihrer Atome verlieren und sich dann die Reste verbinden. Diese Erklärung bildet die Anfänge der später von ihm entwickelten théorie des résidus. Diese Anschauungen hat er dem in den Jahren 1844 und 1845 in zwei Bänden erschienenen Lehrbuch „Précis de chimie organique" zu Grunde gelegt. Während nun Liebig zu derselben Zeit in seinem Handbuch die organische Chemie als die Chemie der zusammengesetzten Radikale bezeichnete, sagte Gerhardt, „on peut dire qu'elle est la chimie du carbone". Er hat aber in seinem Précis den

[1]) Revue scient. **9**, 196; J. p. **27**, 439 (1842).
[2]) A. ch. [3] **7**, 129 (1843).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0145-1 DFG

Kohlenstoff als Element nicht abgehandelt, sondern nur dessen Verbindungen. Seine Definition darf man daher so auffassen, daß sie mit der Bezeichnung Chemie der Kohlenstoffverbindungen, die Kolbe 1854 und Kekulé 1859 in ihren Lehrbüchern gegeben haben, übereinstimmt.

Da häufig für ein und dieselbe Substanz in damaliger Zeit eine große Zahl verschiedener rationeller Formeln aufgestellt waren, so hat Gerhardt in seinem Précis nur Bruttoformeln angewandt. Er zitierte, um dies zu rechtfertigen, sieben verschiedene Konstitutionsformeln für Alkohol und knüpfte daran die Bemerkung: „Chacune de ces formules n'est que l'expression d'une ou de deux réactions. Autant de réactions autant de formules rationelles." Da seine Atomgewichte mit Ausnahme derjenigen für die schweren Metalle mit unseren übereinstimmen, so erscheinen uns seine Bruttoformeln sehr vertraut. Von denselben sagte Dumas[1]): „Il en corrige beaucoup, et il le fait en général avec finesse et bonheur; car les formules qu'il adopte sont presque toujours plus simples que celles qu'elles remplacent." Nach dem Erscheinen des ersten Bandes hat dagegen Berzelius folgendermaßen geurteilt[2]): „Diese Arbeit ist für diejenigen von Interesse, welche genaue Kenntnis von den eigentümlichen theoretischen Ansichten der französischen Schule und insbesondere von denen des Verfassers über die organische Zusammensetzungsart nehmen wollen."

Gerhardt hat in diesem Lehrbuch die Verbindungen nach Familien klassifiziert, von denen jede alle Substanzen mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält. So zweckmäßig eine solche Einteilung sich für ein Lexikon wie das Richtersche bewährt hat, so besaß sie für ein Lehrbuch den Nachteil, daß Verbindungen, die naturgemäß im Zusammenhang abzuhandeln sind, wie Alkohol und Äther oder die Säuren mit ihren Estern, auseinander gerissen werden. So gehört in dem Précis die Ameisensäure zur ersten, ihr Methylester aber zur zweiten und der Äthylester zur dritten Familie. Dagegen bilden Benzol und Mannit Arten der sechsten Familie. Laurent schrieb ihm daher[3]): „Votre classification est mauvaise; poursuivez vos homologues et qu'ils servent à faire votre classification — Un système de formules brutes est trop absolu, et que s'il était adopté, il empêcherait de découvrir une foule de rapports intéressants."

Gerhardt nahm diese Kritik nicht nur freundlich auf, sondern befolgte auch die Ratschläge. Die homologen Reihen, die er im ersten Band jenes Werkes nur an einigen Beispielen erörtert hatte,

[1]) C. r. **18**, 809 (1844).
[2]) J. Berz. **25**, 208.
[3]) Vie de Gerhardt, 474 et 475.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0146-7 DFG

entwickelte er ausführlich am Ende des zweiten Bandes, und in seinem in den fünfziger Jahren veröffentlichten Traité de chimie organique benutzte er sie als wesentliche Grundlage der Klassifikation. Auf Gerhardts Veröffentlichungen ist die wichtige und allgemeine Anwendung dieser Reihen zurückzuführen. Er war aber nicht der erste, der derartige Reihen aufstellte. Schon vorher war in beschränktem Maße dies geschehen.

J. Schiel[1]) hatte 1842 darauf aufmerksam gemacht, daß „die Radikale der Körper, welche man gewöhnlich als Alkohole bezeichnet, nicht allein eine höchst einfache rege'mäßige Reihe bilden, sondern es läßt sich auch in den Eigenschaften dieser Körper eine entsprechende Regelmäßigkeit nachweisen. Wenn man die Kohlenwasserstoffverbindung C_2H_2 (C = 6) mit R bezeichnet, so ist

R_1H = Methyl
R_2H = Äthyl
R_3H = Glyceryl
R_4H = ?
R_5H = Amyl
$R_{16}H$ = Cetyl
$R_{24}H$ = Cerosyl.

Vergleicht man die Siedepunkte der Oxydhydrate der Radikale bis zum Amyl, Verbindungen, welche noch flüchtig sind, miteinander, so scheint mit jedem R der Siedepunkt um 18° zuzunehmen." Von H. Kopp war kurz vorher angegeben worden, daß die Siedepunkte der Äthylverbindungen 18° höher liegen als die der entsprechenden Methylverbindungen.

Einige Monate nach Schiel wies Dumas auf dieselbe Regelmäßigkeit bei den fetten Säuren hin[2]). „En partant de l'acide margarique $C^{68}H^{68}O^4$ ($C_{17}H_{34}O_2$) et soustrayant le carbone et l'hydrogène par équivalents égaux C^1H^1 (CH_2) on forme une série de dixsept acides, dont neuf sont dejà connus au moins, qui renferme les principaux acides gras et qui vient rattacher par des liens imprévus l'acide margarique à celui qui semble le plus éloigné, l'acide formique."

Gerhardt hat dann 1843 diese Ansicht verallgemeinert und 1845 als Théorie des Homologues auf eine große Zahl organischer Verbindungen angewandt. „On trouve des séries entières de corps dans lesquels l'oxygène et l'azote sont atomiquement les mêmes et qui ne diffère que par CH^2; ces substances se métamorphosent d'après

[1]) A. **43**, 107 (1842).
[2]) C. r. **15**, 935 (1842).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0147-3 DFG

les mêmes équations, et il n'est besoin que de connaître les métarmorphoses d'une seule pour prédire les réactions des autres." Diese Reihen hat er séries homologues[1]) genannt. Als isologe Körper hat er später solche bezeichnet, die bei ähnlichem Verhalten eine andere Zusammensetzungsdifferenz wie CH_2 besitzen, wie z. B. bei Essigsäure und Benzoesäure. Dann hat er noch von den Homologen und Isologen die Heterologen unterschieden[2]). Zu letzteren rechnet er die Körper, die durch Metamorphosen ineinander übergehen. Alkohol, Aldehyd und Essigsäure bilden daher eine série hétérologue. Indem er darauf hinweist, daß „une classification vraiment scientifique n'est possible que par l'analyse et le rapprochement de ces séries", veranschaulicht er diese durch ein nach Farbe und Wert in Reihen geordnetes Kartenspiel. Alle Karten von derselben Farbe entsprechen einer heterologen Reihe, alle Karten von gleichem Wert einer homologen oder isologen Reihe.

Die theoretischen Ansichten, zu welchen Gerhardt in Gemeinschaft mit Laurent und auch in Anlehnung an Dumas' Typentheorie gekommen war, hat er 1848 in einer kleinen Schrift, Introduction à l'étude de la chimie par le système unitaire, dargelegt und, im Gegensatz gegen die dualistische Theorie, als Unitätstheorie bezeichnet und in folgender Weise charakterisiert: „Dans le système dont je propose l'adoption, tous les corps sont considérés comme des molécules uniques, dont les atomes sont disposés dans un ordre déterminé que les réactions chimiques n'indiquent que d'une manière relative." Da er inzwischen auch die Ansicht, daß die Moleküle der Elemente aus Atomen bestehen, angenommen hatte, fügte er hinzu: „Nous considérons tout corps simple ou composé comme un édifice, comme un système unique formé par un assemblage d'atomes. Ce système s'appelle la molécule d'un corps."

In einer Abhandlung über Klassifikation hatte Gerhardt 1842 die Behauptung aufgestellt[3]), daß die Zahl der Wasserstoffäquivalente in den stickstoffreien organischen Substanzen eine paare sein müsse, wenn sie aber stickstoffhaltig sind, so könne der Wasserstoff in ungrader Anzahl von Äquivalenten vorhanden sein. Laurent hat dann 1845 dies zu einer Regel, die er als loi des nombres pairs bezeichnete, ausgebildet[4]). „Dans toute substance organique la somme des atomes de l'hydrogène, de l'azote, du phosphore, de l'arsenic, des métaux et des corps halogènes doit être un nombre pair." Welchen Wert er dieser Gesetzmäßigkeit beilegte, zeigt folgen-

[1]) Précis II, 489.
[2]) Traité I, 127 (1853).
[3]) C. r. **15**, 498 (1842).
[4]) C. r. **20**, 850 (1845) und ausführlich A. ch. [3] **18**, 266 (1846).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0148-9 DFG

der Satz: „La règle que je viens de donner, en y joignant les équivalents de M. Gerhardt rendra, je l'espère, un grand service à la chimie, puisque une analyse étant donnée, elle permettra de déterminer plus rigoureusement la formule qui y correspond.“ Durch Anwendung dieser Regel konnte Laurent für sehr viele Verbindungen die Formeln berichtigen. Er zeigte, daß die Formel der Hemipinsäure zu verdoppeln, daß für Morphin und die Opiansäure ein Atom Wasserstoff zu wenig, für Chinolin eins zu viel angenommen wurde. Da Wöhlers Chinonformel $C_{25}H_{16}O_8$ sich nicht mit den Gerhardtschen Atomgewichten in Einklang bringen ließ, so wies er durch neue Analysen nach, daß demselben die Zusammensetzung $C_6H_4O_2$ zukommt, die schon Woskresensky als wahrscheinlich ansah.

Auf Grund seines Gesetzes hat Laurent schon damals sich dahin ausgesprochen, daß für die Radikale, Amid, Äthyl usw., wenn es gelingen sollte, sie zu isolieren, sich verdoppelte Formeln ergeben würden. „Si l'on parvient un jour à isoler l'amide, l'ammonium, l'éthyle etc. on verra que les formules par lesquelles on représente ces corps devont être doublées.“ Auch später hat in vielen Fällen das Gesetz der paaren Atomzahlen bei Aufstellung der Formeln gute Dienste geleistet, obwohl es sich damals theoretisch noch nicht begründen ließ, sondern ihre Aufstellung nur einem glücklichen chemischen Gefühl, einer gewissen Vorahnung der Theorie der Wertigkeit der Elemente, verdankte. So war Laurent auch zu der Ansicht gekommen, daß alle Elemente in zwei Klassen zu teilen sind. Diejenigen, welche in ihrer Gesamtheit in organischen Verbindungen in einer graden Zahl vorhanden sind, wie Wasserstoff, Chlor, Brom, Stickstoff, Phosphor, Arsenik, Bor und die Metalle bezeichnete er als Dyades; sie entsprechen den Elementen mit ungraden Valenzen. Diejenigen, welche, wie Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Kohlenstoff und Silicium, seiner Ansicht nach in beliebiger Anzahl vorhanden sein können, nennt er Monades. Letztere Klasse umfaßt also die zwei- und vierwertigen Elemente. Es bezieht sich das Gesetz der paaren Atomzahlen demnach nur auf die erste Klasse, und Laurent hat es daher auch in folgender Weise formuliert: „La somme des dyades est un nombre pair.“ Nachdem die Lehre von der Wertigkeit und der Verkettung der Atome in die Wissenschaft eingeführt war, ergab sich die Laurentsche Regel als Konsequenz derselben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0149-7 DFG

Siebenundzwanzigstes Kapitel.

Untersuchungen aus dem Grenzgebiet von Chemie und Physik.

Zu derselben Zeit, in der Gerhardt darauf hinwies, daß die Formeln, welche am besten mit dem chemischen Verhalten organischer Verbindungen im Einklang stehen, gleichen Gasvolumen entsprechen, gelangte Kopp[1]) auch für den flüssigen Zustand zu Gesetzmäßigkeiten. In der für die Erkenntnis von Siedepunktsregelmäßigkeiten grundlegenden Abhandlung „Über die Vorausbestimmung einiger physikalischen Eigenschaften bei mehreren Reihen organischer Verbindungen" stellte er die Regel auf[2]): „Der Siedepunkt einer Äthylverbindung liegt bei mittlerem Barometerstand um 18° höher als der der entsprechenden Methylverbindung Der Siedepunkt eines Säurehydrats liegt um 45° höher als der entsprechenden Äthylverbindung und 63° höher als der Methylverbindung." Zwei Jahre später hat er jene Regel verallgemeinert und gestützt auf ein größeres Beobachtungsmaterial die Siedepunktsdifferenz zu 19° angenommen[3]). „Es sei höchst wahrscheinlich, daß, wenn aus einer gewissen Verbindung durch Zutritt von C_2H_4 (d. h. CH_2 nach unseren Atomgewichten) eine andere analoge wird, der Siedepunkt stets um 19° steigt."

Zu derselben Zeit hat H. Schröder in einer Abhandlung[4]) „Die Siedehitze der chemischen Verbindungen, das wesentlichste Kennzeichen zur Ermittlung ihrer Komponenten", zu beweisen gesucht, „daß die so häufigen Siedepunktsdifferenzen bei Körpern, welche sich um die gleichen Elemente in ihrer Formel unterscheiden, auf die Siedepunktseinflüsse gewisser Komponenten oder Elementenkomplexen sich zurückführen lassen." Während Kopp die berechneten Siedepunkte auf empirische Formeln bezog, legte Schröder seinen Berechnungen rationelle Formeln zu Grunde. Daher haben die beiden Gelehrten die Frage, ob bei analogen Verbindungen die Isomeren denselben Siedepunkt haben müssen, verschieden beantwortet. Kopp

[1]) Hermann Kopp (1817—1892), zu Hanau geboren, war ein Altersgenosse von Gerhardt und Hofmann. Seit Anfang seiner Forschertätigkeit hat er sich dem Grenzgebiet zwischen Chemie und Physik zugewandt und auch schon als junger Dozent mit der Abfassung seiner hervorragenden historischen Werke begonnen. Nachdem er in Heidelberg und Marburg studiert hatte, habilitierte er sich an der Universität Gießen, wurde 1843 an derselben außerordentlicher und darauf ordentlicher Professor. 1864 folgte er einem Ruf nach Heidelberg, wo er bis zu seinem Tode wirkte. Unmittelbar nach seinem Hinscheiden hielt A. W. Hofmann eine schöne Gedenkrede auf ihn. B. **25**, 505 (1892).

[2]) A. **41**, 79 (1842).

[3]) A. **50**, 130 (1844).

[4]) P. **62**, 184 und 337 (1844). Ein Resümee der betreffenden Ansichten hat Schröder P. **79**, 34 (1850) veröffentlicht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0150-8 DFG

bejahte sie und nahm an, daß die beobachteten Verschiedenheiten auf Ungenauigkeit der Versuche beruhen. Schröder erklärte aber, daß diese Übereinstimmung nicht notwendig sei und berief sich namentlich auf die Verschiedenheit der Siedepunkte von valeriansaurem Äthyl und essigsaurem Amyl. Die Annahmen, von denen er bei seinen Berechnungen ausging, schienen jedoch den Chemikern damals zu willkürlich.

In einem sehr klaren Bericht über die Veröffentlichungen von Kopp und von Schröder sagte Marignac[1]), daß die von denselben über die Siedepunkte sowie die spezifischen Gewichte aufgestellten Regeln nicht als Gesetze, sondern nur als „formules empiriques approximatives, applicables dans certains cas et pas dans d'autres", bezeichnen dürfe. Doch erkennt er den Wert jener Arbeiten an: „Ces savants ont exité par là l'attention des chimistes et ont attiré leur intérêt sur des propriétés qui ont été regardées auparavant comme isolées et peu importantes."

Wesentlich waren es Kopps Abhandlungen, welche die Chemiker veranlaßten, den Siedepunktsbestimmungen mehr Sorgfalt zu widmen wie früher. Daraus ergab sich, daß einerseits die Tatsachen, die zu Gunsten seiner Sätze sprachen, anderseits aber auch die Ausnahmen sich vermehrten. Um diesen Gegenstand einer Revision zu unterziehen, führte er eine größere Zahl von Bestimmungen aus[2]) und gelangte, gestützt auf ein umfangreiches Beobachtungsmaterial, 1855 zu folgender Schlußfolgerung: „Bei homologen Verbindungen, welche derselben Reihe angehören, zeigt sich im Allgemeinen die Siedepunktsdifferenz der Zusammensetzungsdifferenz proportional. Die Siedepunktsdifferenz, welche der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 entspricht, ist in sehr vielen Verbindungsreihen gleichgroß und $= 19°$ zu setzen. Diese Siedepunktsdifferenz zeigt sich aber, wenn alle Siedepunkte für den gewöhnlichen mittleren Luftdruck verglichen werden, nicht bei allen Reihen; sie ist bei einzelnen größer, bei anderen kleiner."

Erst nach der Entwicklung der Strukturformeln und nach Auffindung zahlreicher neuer Isomeren ergab es sich, daß die Höhe der Siedepunkte nicht nur von der Bruttoformel, sondern in hohem Maße auch von der Konstitution der Verbindungen abhängig ist. Aus den vielen interessanten Beziehungen zwischen Konstitution und Siedepunkt folgte also, daß in dem Versuch von Schröder bei der Berechnung der Siedepunkte bis auf die Komponenten zurückzugehen, ein gesunder Kern vorhanden war. Doch war es auch später nicht möglich, zu bestimmten Gesetzmäßigkeiten zu gelangen. Die empiri-

[1]) Arch. phys. nat. **1**, 137 (1846).
[2]) A. **96**, 1 (1855).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0151-4 DFG

schen Regelmäßigkeiten haben aber häufig bei Untersuchungen gute Dienste geleistet. Für diejenigen, die sich für dieses Gebiet interessieren, mag auf den von A. Naumann bearbeiteten und 1877 erschienenen ersten Band von Gmelin-Krauts Handbuch (S. 552) oder auf die ausführliche Zusammenstellung der Literatur im Handwörterbuch der Chemie (2. Auflage 6, S. 653 [1898]) hingewiesen sein.

In den auf den vorhergehenden Seiten besprochenen Abhandlungen haben Kopp und Schröder auch die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung organischer Verbindungen und dem spezifischen Volum im flüssigen Zustand besprochen Auch hierbei hat Kopp das Verdienst derartige Untersuchungen zuerst angeregt zu haben. Da deren Bedeutung aber wesentlich dem Gebiet der physikalischen Chemie angehört, so sei hier nur angegeben, daß Kopp 1855 die von 1842—1855 erhaltenen Resultate über das Molekularvolumen zusammenstellte und dann 33 Jahre später seine Arbeiten und die anderer Chemiker in einer umfangreichen Abhandlung einer vergleichenden Besprechung unterzogen hat.[1])

Von hervorragender Bedeutung für die Entwicklung der Wissenschaft wurde wenn auch nicht bei ihrem Erscheinen so doch später, die im Jahre 1850 von Wilhelmy[2]) veröffentlichte Abhandlung[3]) „Über das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Zucker stattfindet". Als Zweck seiner Untersuchung gab er folgendes an: „Da man mit Hilfe eines Polarisationsapparats mit großer Leichtigkeit und Sicherheit der Ablesung in jedem Augenblick bestimmen kann, wie weit die Umwandlung vorgeschritten ist, so schien mir hierdurch die Möglichkeit gegeben, die Gesetze des in Rede stehenden Vorgangs zu ermitteln." Von der Annahme ausgehend, daß in der Zeiteinheit stets der gleiche Bruchteil der eben vorhandenen Zuckermenge umgewandelt wird, entwickelte er den Verlauf mathematisch und gelangte zu einer Formel, die mit den vielen von ihm gemachten Beobachtungen in vorzüglicher Übereinstimmung stand. So ist es ihm als erster gelungen, Gesetze aufzufinden, nach denen chemische Vorgänge zeitlich verlaufen.

Am Schluß der Abhandlung sagte er: „Ich muß es den Chemikern überlassen, wenn diese anders meiner Arbeit einige Aufmerksamkeit schenken, zu entscheiden, ob und wie weit die gefundenen Formeln für andere chemische Vorgänge Anwendung finden; jedenfalls scheinen mir doch alle diejenigen, deren Eintreten man der Wirksamkeit einer

[1]) A. **250**, 1 (1888).

[2]) Ludwig Wilhelmy, 1812 zu Stargard geboren und 1864 gestorben, war anfangs Pharmazeut, verkaufte aber 1843 seine ererbte Apotheke, um sich ganz der wissenschaftlichen Tätigkeit zu widmen. Von 1849—1854 lebte er als Privatdozent der Physik in Heidelberg und dann als Privatgelehrter in Berlin.

[3]) P. **81**, 413 und 499 (1850).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0152-0 DFG

katalytischen Kraft zuschreibt, hierher zu gehören.“ Seine Arbeit ist aber damals nicht beachtet worden; sie war ihrer Zeit zu sehr vorangeeilt, so daß das von ihm behandelte Problem den Chemikern noch zu fern lag. Erst 34 Jahre später hat W. Ostwald in einer Abhandlung[1]) „Studien zur chemischen Dynamik“ auf ihre Bedeutung hingewiesen. Von da an hat Wilhelmys Arbeit bahnbrechend gewirkt; sie wurde mustergültig für ähnliche Untersuchungen und eines der klassischen Beispiele für die Ermittlung von Reaktionsgeschwindigkeiten.

Achtundzwanzigstes Kapitel.

Amine und Teerbasen.

Im Laufe der vierziger Jahre entwickelte sich, infolge der Arbeiten von zweien der oben genannten jungen Forscher, die Chemie derjenigen Basen, die zu den Alkoholen in derselben Beziehung stehen wie die Amide zu den Säuren. Es sollen hier zuerst einige Notizen über den Lebenslauf dieser beiden Chemiker eingeschaltet werden.

August Wilhelm Hofmann, geboren zu Gießen am 8. April 1818, wollte anfangs neuere Sprachen studieren. Da dies seinem Vater, dem damaligen Universitätsbaumeister, zu aussichtslos erschien, so ließ er sich in der juristischen Fakultät immatrikulieren, wandte aber bald sein Interesse den Naturwissenschaften zu und trat in Liebigs Laboratorium ein, dessen Assistent er 1843 wurde. Er habilitierte sich in Bonn, hielt aber daselbst nur im Sommersemester 1845 Vorlesungen, da er schon im Herbst dieses Jahres einem Ruf an das College of Chemistry in London Folge leistete. In dieser Stadt entfaltete er eine außerordentlich erfolgreiche Tätigkeit, bis er 1865 Nachfolger von Mitscherlich an der Berliner Universität wurde. Auch in dieser Stellung hat er ebenso unermüdlich und fruchtbringend bis zu seinem am 5. Mai 1892 erfolgten Tod gewirkt. In einem ausführlichen Nachruf hat Volhard das Leben des hervorragenden Chemikers geschildert und E. Fischer eine außerordentlich interessante Beurteilung der wissenschaftlichen Arbeiten veröffentlicht[2]).

Adolf Würtz, am 26. November 1817 in Straßburg geboren, war der Sohn eines Predigers; auch der Großvater mütterlicherseits gehörte demselben Stande an. Bei ihm entwickelte sich aber schon frühe das Interesse zu den Naturwissenschaften. Um zu einer sicheren Lebensstellung zu gelangen, entschloß er sich, Medizin zu studieren, beschäftigte sich aber mit solcher Vorliebe mit Chemie und Physik, daß er während seiner Studienzeit zum aide préparateur de chimie

[1]) J. p. [2] **29**, 385 (1884).
[2]) B., Sonderheft 1902.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0153-5 DFG

ernannt wurde. Ehe er das Studium der Medizin vollendet hatte, verbrachte er das Sommersemester 1842 in Gießen und arbeitete in Liebigs Laboratorium über unterphosphorige Säuren. In Straßburg promovierte er als Mediziner und ging dann 1844 nach Paris, wo er zuerst bei Balard, dann bei Dumas arbeitete und 1850 mit Verdeil und Dollfus eine Chemieschule gründete, die aber wegen zu großer Kosten nur kurze Zeit bestand. 1851 Professor an dem agronomischen Institut, wurde er 1853 Nachfolger von Dumas an der Ecole de Médicine, wo er sein berühmtes Forscherlaboratorium schuf, dessen Leitung er auch noch beibehielt, als ihm 1876 der Lehrstuhl der organischen Chemie an der Sorbonne übertragen wurde. In ausführlicher und interessanter Weise hat A. W. Hofmann das Leben seines Altersgenossen zugleich mit der Umwelt, in der Würtz aufgewachsen war und später lebte, beschrieben[1]).

Ehe diese beiden Forscher zu ihren Entdeckungen über organische Basen gelangten, war aus der Gruppe der später Amine genannten Körper nur das Anilin bekannt. In dem Artikel über organische Basen im Handwörterbuch der Chemie hat Liebig 1842 aber schon in prophetischer Weise die Idee entwickelt, daß es Verbindungen geben müsse, die aus den Alkoholradikalen und Amid ($Ad = N_2H_4$) bestehen. Die betreffende Stelle lautet: „Wenn wir imstande wären, den Sauerstoff in dem Äthyl- und Methyloxyd, in den Oxyden von zwei basischen Radikalen, zu vertreten durch 1 Äquivalent Amid, so würden wir ohne den geringsten Zweifel Verbindungen haben, die sich ganz dem Ammoniak ähnlich verhalten würden. In einer Formel ausgedrückt, würde also eine Verbindung

$$C_4H_{10} + N_2H_4 = Ae + Ad$$ [2])

basische Eigenschaften besitzen. Es ist nun neuerdings von Fritzsche das von Unverdorben entdeckte Krystallin, das alle Eigenschaften des Ammoniaks, als Salzbase betrachtet, besitzt, untersucht worden; seine Formel ist $C_{12}H_{14}N_2$, und es ist leicht möglich, daß es die Amidverbindung eines dem Äthyl ähnlichen Radikals $C_{12}H_{10} + Ad$ darstellt."

Diese Ansicht hat dann Hofmann 1843 in seiner ersten Arbeit, die den Ausgangspunkt eines großen Teils seiner hervorragenden Untersuchungen bildet, adoptiert. Zu dieser Arbeit hat, wie er später mitteilte[3]), folgender Umstand die Veranlassung gegeben. Liebig hatte von seinem früheren Schüler Ernst Sell, der einige Zeit in Reichenbachs Kohlenwerken in Mähren gearbeitet und dann in

[1]) B. **20**, 815 R.
[2]) Nach unseren Atomgewichten $C_2H_5 + NH_2$.
[3]) Im Nachruf auf Peter Grieß, B. **24**, N. 1019 (1891).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0154-1 DFG

Offenbach a. M. eine Teerdestillation gegründet hatte, eine Flasche Teeröl erhalten und dessen Untersuchung an Hofmann übergeben. Diesem gelang es, Runges Kyanol darin nachzuweisen. Um sich eine genügende Menge desselben zu verschaffen, hatte er in der Offenbacher Fabrik 500—600 kg der durch Destillation des Teers erhaltenen schweren Öle mit Salzsäure ausgezogen und aus den Lösungen 2 kg roher Basen erhalten, die er als wertvolles Material mit nach Gießen nahm. Aus demselben erhielt er sowohl reines Kyanol wie reines Leukol. Seine Resultate hat er unter dem Titel „Chemische Untersuchungen der Basen im Steinkohlenteeröl" veröffentlicht[1]).

Von dem Kyanol wies er nach, daß es mit Fritzsches Anilin und daher auch mit Krystallin und mit der von Zinin durch Reduktion von Nitrobenzol erhaltenen Base identisch ist. Anschließend an die Beschreibung seiner experimentellen Resultate, hat er auf die Beziehungen zwischen Anilin und Phenol hingewiesen. „Das gleichzeitige Auftreten des Kyanols und der Karbolsäure unter den Destillationsprodukten der Steinkohle, sowie die ähnliche Erzeugung von Chlorphenissäure, Chlorphenussäure und Picrinsäuresalpeter aus beiden Körpern führte mich auf die Idee, eine Beziehung zwischen denselben aufzusuchen. Diese Beziehung ergibt sich auf den ersten Blick bei einer Vergleichung der beiden Formeln. Wenn man mit Laurent die Carbolsäure als das Hydrat eines organischen Radikals $C_{12}H_{10}$ ansieht, so läßt sich das Kyanol als die Amidverbindung desselben betrachten und man erhält:

Karbolsäure $C_{12}H_{10}, O + H_2O$ Phenoxydhydrat
Kyanol $C_{12}H_{10} + N_2H_4$ Phenamid."

Hofmann hat auch angegeben, daß er schon versucht habe, das Phenol in Anilin überzuführen, ihm dies aber nicht gelungen sei. Einige Jahre später zeigte Hunt[2]), daß sich die Umwandlung in entgegengesetztem Sinne, d. h. die Bildung von Phenol aus Anilin, verwirklichen läßt, wenn man das salzsaure Anilin mit salpetrigsaurem Silber behandelt. Hofmann gab bei einer Wiederholung des Versuchs an, daß man hierbei das Silbersalz zweckmäßig durch salpetrigsaures Kali ersetzen kann.

In seiner ersten Abhandlung hatte er die Frage, welcher von den verschiedenen Namen für jene Teerbase zu wählen sei, erörtert. „Es dürfte vielleicht der alte, von einer sehr charakteristischen Eigenschaft dieses Körpers abgeleitete Name Krystallin beizubehalten sein, bis es gelingt, den wissenschaftlichen Namen Phenamid durch ein Experiment zu ergründen." Berzelius sprach sich aber für

[1]) A. **47**, 37 (1843).
[2]) Sill. Am. J. [2] **8**, 372 (1849).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0155-7 DFG

Anilin aus, „da kein Grund vorhanden sei, einem Körper den Namen von einer Eigenschaft zu geben, die den meisten Körpern angehört.“ Von da an wurde allgemein die Bezeichnung Anilin benutzt.

Im Zusammenhang mit jener Untersuchung steht Hofmanns Arbeit[1]): „Metamorphosen des Indigos. Erzeugung organischer Basen, welche Chlor und Brom enthalten“, deren Bedeutung für die Substitutionstheorie schon im achtzehnten Kapitel erwähnt wurde, und die er unternommen hatte, um eine Lücke in dieser Theorie auszufüllen. „Bis jetzt ist das Substitutionsgesetz in einer großen und wichtigen Klasse von Verbindungen unrepräsentiert geblieben. Es ist mir keine organische Basis bekannt, in welcher der Wasserstoff in dem oben angegebenen Sinn durch Chlor ersetzt ist.“ Da er bei Einwirkung von Chlor auf Anilin gechlorte Phenole erhielt und da das von Fritzsche aus Anilin dargestellte Bromanilid (Tribromanilin) nichtbasisch ist, so nahm Hofmann an, daß die Einwirkung des Chlors oder Broms zu weit gegangen sei, und suchte daher nach einer neuen Methode. Die Beobachtung, daß beim Schmelzen des Isatins mit Ätzkali Anilin entsteht, benutzend, erhielt er aus Chlorisatin ein Chloranilin, welches mit Säuren gut krystallisierende Salze bildet. Dagegen hat das aus diesem dargestellte Trichloranilin nicht mehr die Eigenschaft, sich mit Säuren zu verbinden. Ähnliche Beobachtungen ergaben sich bei den Bromderivaten, und so gelangte er zu der Folgerung[2]), „daß Chlor oder Brom unter Umständen die Rolle des Wasserstoffs in einer organischen Verbindung zu übernehmen vermögen“, fügte aber einschränkend hinzu, „daß das Chlor in den Verbindungen, in welchen es den Wasserstoff ersetzt, seinen ursprünglichen elektronegativen Charakter mit hineinnimmt und daß dieser Charakter sich der Verbindung selbst in dem Verhältnis mehr aufdrückt, als sich die Anzahl der durch Chlor oder Brom vertretenen Wasserstoffäquivalente vermehrt. In dem Tribromanilin endlich haben sich die elektronegativen Eigenschaften der eingetretenen Bromäquivalente mit dem elektropositiven Charakter, welcher dem ursprünglichen System angehört, ins Gleichgewicht gesetzt.“

Auch hat er später darauf hingewiesen, daß durch Eintritt von Chlor oder Brom ins Phenol dessen Charakter verändert und es im Tribromphenol zur starken Säure geworden ist[3]). Muspratt und Hofmann[4]) zeigten, daß auch das von ihnen durch Reduktion des Dinitrobenzols erhaltene Nitroanilin mit Säure krystallisierbare Salze liefert, jedoch eine wesentlich schwächere Base wie Anilin ist. Das

[1]) A. **53**, 1 (1845).
[2]) S. 54 und 55.
[3]) A. **74**, 148 (1850).
[4]) Gelesen vor der Chemical Soc. Dezember 1845. A. **57**, 201 (1846).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0156-3 DFG

zu dieser Arbeit notwendige Dinitrobenzol haben diese beiden Chemiker nicht wie Deville durch anhaltende Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Nitrobenzol, sondern mit Hilfe eines Gemisches von Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Es ist dies die erste Angabe über die später so wichtig gewordene Anwendung der Salpeterschwefelsäure zum Nitrieren. Schönbein hat, wie S. 124 erwähnt, ziemlich gleichzeitig ein derartiges Gemisch auf organische Substanzen einwirken lassen, doch wurde dies erst später bekannt.

Im Laufe seiner Untersuchungen über Anilin hat Hofmann auch die Frage nach der Konstitution der organischen Basen ausführlich erörtert[1]) und angenommen, daß die Berzeliussche Ansicht, nach der dieselben gepaarte Ammoniakverbindungen sind, „als in hohem Grade wahrscheinlich" anzusehen ist, obwohl wir, wie er erwähnt, nicht imstande sind, das Ammoniak aus diesen Verbindungen abzuscheiden. Er nahm damals für Anilin die Formel

$$NH_3, (C_{12}H_4)$$

an, kehrte aber bald darauf infolge der Entdeckung von Methyl- und Äthylamin zu seiner ursprünglichen Ansicht zurück.

Wie Würtz der Akademie im Februar 1849 mitteilte[2]), entstehen bei Einwirkung von Ätzkali auf die Methyl- und Äthylester der Cyansäure oder der Cyanursäure Basen, deren Zusammensetzung den Formeln C_2H_5N und C_4H_7N ($C = 6$) entsprechen und deren Konstitution er folgendermaßen erklärte: „Les combinaisons C^2H^5N et C^4H^7N peuvent être envisagées comme l'éther méthylique C^2H^3O et l'éther ordinaire C^4H^5O dans lesquels l'équivalent d'oxygène serait remplacé par 1 éq. d'amidogène NH^2 ou comme de l'ammoniaque dans lequel 1 éq. d'hydrogène est remplacé par du méthylium C^2H^3 ou de l'éthylium C^4H^5:

$$NH^2 \cdot C^2H^3 \text{ méthylamide, } NH^2 \cdot C^4H^5 \text{ éthylamide.}"$$

So waren jetzt die Basen entdeckt, deren Existenz Liebig als wahrscheinlich angenommen hatte. In einer zweiten Mitteilung[3]) über diese neuen gasförmigen Substanzen beschrieb sie Würtz als méthylamine und éthylamine. Von da an bürgerte sich für alle analogen Basen die Bezeichnung Amine ein. Hofmann, der sofort die Bedeutung jener Entdeckung voll erkannte, unternahm die Untersuchung der Einwirkung von Äthylbromid auf Anilin, und nachdem er gefunden hatte, daß dabei sowohl Äthylanilin wie Diäthylanilin

[1]) A. **67**, 166 (1849).
[2]) C. r. **28**, 233 (1849).
[3]) C. r. **29**, 169 (1849).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0157-8 DFG

entsteht, nahm er jetzt in einer Mitteilung an die Pariser Akademie[1]) für Anilin die Formel $(C_{12}H_5)H_2N$ an: „De cette manière l'aniline rentrait dans la série des bases qui ont été découvertes par M. Würtz." Auch hat er in dieser Mitteilung aus dem Jahre 1849 schon erwähnt, daß sich mittels Äthylbromid im Ammoniak die Wasserstoffatome Äquivalent für Äquivalent durch Äthyl ersetzen lassen. Ausführlich hat er dann 1850 die Körper, die aus Anilin und Ammoniak bei Einwirkung der Bromüre des Methyls, Äthyls und Amyls entstehen, beschrieben[2]). Bei der Erörterung der Konstitution bezeichnet er das Ammoniak als „Typus", von dem sich alle diese Verbindungen in folgender Weise ableiten:

$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Ammoniak, $\left.\begin{matrix}H\\X\\Y\end{matrix}\right\}N$ zweite Reihe Imidbasen,

$\left.\begin{matrix}H\\H\\X\end{matrix}\right\}N$ erste Reihe Amidbasen, $\left.\begin{matrix}X\\Y\\Z\end{matrix}\right\}$ dritte Reihe Nitrilbasen.

Er hat dann auch die Frage, „ob die verschiedenen Wasserstoffäquivalente im Ammoniak gleichen Wert besäßen," experimentell behandelt. Er führte ins Anilin zuerst Äthyl und dann Amyl ein und darauf in umgekehrter Reihenfolge erst Amyl und dann Äthyl. Es ergab sich, daß die so erhaltenen Nitrilbasen vollkommen identisch sind.

Hofmann hatte, wie er auf S. 193 angibt, Bromäthyl auf Diäthylanilin einwirken lassen, „obwohl die Möglichkeit einer weiteren Einwirkung beinahe ausgeschlossen schien. Allein es würde ein völliges Abkommen von dem Wesen induktiver Forschung gewesen sein, hätte ich mich nicht bestrebt, diese Frage durch direkte Versuche zu erledigen". Er fand, daß das Diäthylanilin fast vollständig unverändert blieb und, als er den Versuch mit Triäthylamin anstellte, waren neben unveränderter Base nur eine zu einer Untersuchung ungenügende Menge einer krystallinischen Substanz entstanden. Jetzt kam er infolge eines glücklichen Zufalls dazu, an Stelle von Äthylbromid das damals noch kaum in der organischen Chemie als Reagens benutzte Jodäthyl[3]) anzuwenden. Wie E. Fischer[4]) in dem Nekrolog auf Hofmann angegeben hat, erhielt dieser von einem Apotheker, der Jodäthyl für Versuche über die schlafbringende Wirkung organischer Halogenderivate dargestellt hatte, ein Fläschchen dieser kostbaren Substanz.

[1]) C. r. **29**, 184 (1849).
[2]) A. **74**, 117 (1850).
[3]) Nur Frankland hatte das 1814 von Gay-Lussac entdeckte Jodäthyl 1849 als Reagens benutzt. Siehe S. 155.
[4]) B., Sonderheft 1902, 215.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0158-4 DFG

Bald darauf teilte Hofmann[1]) mit, „daß das gewünschte Resultat fast augenblicklich eintrat, wenn man sich statt des Bromäthyls des Jodäthyls bediente". Er erhielt das Jodid des Tetraäthylammoniums in Form weißer Krystalle, deren Bildung „einfach durch direkte Verbindung des Triäthylamins mit Jodäthyl erfolgt:

$$\underset{\text{Triäthylamin.}}{C_{12}H_{15}N} + \underset{\text{Jodäthyl.}}{C_4H_5J} = \underset{\text{Neue Verbindung}}{C_{16}H_{20}NJ},$$

In völligem Einklang mit obiger Formel steht das Verhalten der Krystalle unter dem Einfluß der Wärme. Beim raschen Erhitzen schmelzen sie und zerlegen sich unter Rückbildung von Triäthylamin und Jodäthyl, welche in gesonderten Schichten überdestillieren, sich aber schnell wieder in die ursprüngliche Substanz verwandeln." Aus dem Studium derselben hat er dann folgende Ansicht über ihre Konstitution hergeleitet: „Diese Reaktionen, in ihrer Gesamtheit aufgefaßt, zeigen uns eine auffallende Analogie der neuen Verbindung mit den metallischen Jodiden, besonders mit denen der Alkalimetalle. In der Tat verhält sich die in dem fraglichen Körper mit Jod verbundene Molekulargruppe genau wie Kalium oder Natrium; sie ist in jeder Beziehung ein organisches Metall. Für dieses Metall schlage ich, mit Bezugnahme auf seine Bildung und Zusammensetzung, den Namen Teträthylammonium vor, welcher andeuten soll, daß es sich als Ammonium betrachten läßt, in welchem sämtliche Wasserstoffäquivalente durch eine entsprechende Anzahl von Äthyläquivalenten vertreten sind." Durch Einwirken von Silberoxyd auf das Jodid erhielt Hofmann die dem Kalihydrat analoge starke Base, die er als Teträthylammoniumoxydhydrat bezeichnete:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} NO,\ HO.$$

Außer den Äthylderivaten hat er in den zitierten Abhandlungen auch eine Reihe von Aminen und Ammoniumverbindungen der Methyl- und Amylreihe beschrieben und in einer „Übersicht der Alkohol-Basen" ihre Formeln, wie früher, auf den Typus Ammoniak bezogen und dann in der Fortsetzung der Abhandlung[2]) die Frage aufgeworfen, „inwieweit die vorstehenden Untersuchungen mit den hergebrachten Ansichten über die Konstitution der Ammoniaksalze stimmen". Diese beantwortete er durch die Darlegung, daß das Verhalten des Teträthylammoniums zugunsten der von Ampère erdachten und von Berzelius weiter ausgeführten Ammoniumtheorie

[1]) A. **78**, 257 (1851).
[2]) A. **79**, 31 (1851).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0159-3 DFG

spricht. „In der Vereinigung des Triäthylamins mit Jodäthyl können wir kaum zweifeln, daß das Äthyl wirklich das Jod verläßt, um sich inniger mit dem Triäthylamin zu verbinden, denn wir finden das erhaltene Jodid befähigt, sein Jod gegen Sauerstoff auszutauschen, ohne daß das neugebildete Oxyd augenblicklich wieder zerlegt wird, wie das Ammoniumoxyd.“ Er fügte S. 37 hinzu: „Es würde inkonsequent sein, noch ferner von chlorwasserstoffsaurem Äthylamin oder bromwasserstoffsaurem Diäthylamin zu sprechen, diese Verbindungen müßten fortan Äthylammoniumchlorid und Diäthylammoniumchlorid heißen.“

Die Entdeckung der Amine lieferte auch den Nachweis daß an Stickstoff gebundenes Methyl in einigen Naturprodukten vorkommt. Würtz teilte 1849 mit, daß das von Rochleder kurze Zeit vorher aus dem Coffein erhaltene Formylin C_2H_4N ein Atom Wasserstoff mehr enthält und mit Methylamin identisch ist. Hofmann machte 1852 die Beobachtung, daß die von Wertheim 1851 aus Heringslake isolierte Base sich mit Jodmethyl zu Tetramethylammoniumjodid verbindet, also nicht, wie dieser annahm, als Propylamin sondern als Trimethylamin angesehen werden muß.

Drei Jahre nach Hofmanns erster Mitteilung über Anilin machte Anderson[1]) die interessante Entdeckung, daß im Steinkohlenteer eine Base vorkommt, welche dieselbe Zusammensetzung wie Anilin besitzt, sich aber wesentlich von diesem unterscheidet.[2]) Da er sie aus dem Teer erhalten hatte, nannte er sie Picolin. Die Eigenschaften derselben, die an das von Unverdorben aus dem Dippelschen Öl isolierten Odorin erinnerten, veranlaßten Anderson, die bei der trockenen Destillation der Knochen entstehenden Basen einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Er gelangte im Laufe der Jahre 1851—1854 zur Entdeckung von Pyridin, Lutidin und Collidin und zeigte, daß diese zusammen mit Picolin einer interessanten, mit dem Pyridin beginnenden homologen Reihe angehören, deren Glieder nach dem Verhalten gegen Äthyljodid zu den Nitrilbasen zu zählen sind. Zugleich sprach er auch in zutreffender Weise aus, daß sie eine neue Klasse basischer Verbindungen bilden.[3]) „Taking into account all the circumstances connected with them, my impression is that pyridine and its homologues belong to a class of bases of which we have as yet no other examples.“

Nachdem er verschiedene rationelle Formeln für Pyridin in Betracht gezogen hatte, nahm er als wahrscheinlich an, daß ein drei-

[1]) Thomas Anderson (1819—1874), zu Leith geboren, war ein Schüler Liebigs und wurde Professor der Chemie in Glasgow.

[2]) A. **60**, 86 (1846).

[3]) Trans. Edinb. **21**, 231 (1854); A. **94**, 358.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0160-4 DFG

wertiges Radikal die drei Wasserstoffatome im Ammoniak ersetzt; „in pyridine the tribasic radical $C_{10}H_5$ (C_5H_5 für C = 12) replaces three atoms of hydrogen in ammonia". Diese Auffassung entspricht der später für diese Base aufgestellten Ringformel. Daß das Pyridin im Steinkohlenteer vorkommt, hat Williams 1855 nachgewiesen.

Anderson hat auch das Rungesche Pyrrol im Knochenöl aufgefunden und genauer untersucht.[1]) Auf Grund seiner Analysen und Dampfdichtebestimmungen hat er die richtige Zusammensetzung C_8H_5N [2]) ermittelt. Seinen gründlichen Untersuchungen „Über die Produkte der trockenen Destillation tierischer Materien" verdanken wir daher die genauere Kenntnis einer Reihe von Körpern, die später als Muttersubstanzen wichtiger ringförmiger Verbindungen von großer Bedeutung wurden. Hier sei noch erwähnt, daß 1860 Schwanert das Pyrrol bei der Destillation von schleimsaurem Ammoniak erhielt. Die Konstitutionsermittlung dieser Verbindungen ist im Anschluß an die des Indols erfolgt. (Siehe S. 322.)

Neunundzwanzigstes Kapitel.

Die zweite Ära der Synthese.

Anderthalb Jahrzehnte waren verflossen, ohne daß neue Synthesen die im dreizehnten Kapitel erwähnten vervollständigten. Durch Hermann Kolbe wurde dann Mitte der vierziger Jahre eine neue Epoche auf diesem Arbeitsgebiet eröffnet. Dieser am 27. September 1818 zu Ellihausen bei Göttingen geborene und am 25. November 1884 gestorbene, hervorragende Chemiker war ein Schüler Wöhlers. 1842 bis Herbst 1845 war er Assistent von Bunsen in Marburg und von da an bis Frühjahr 1847 in gleicher Stellung bei Playfair in London. Nach Deutschland zurückgekehrt, arbeitete er im Sommer wieder in Marburg und lebte dann als Redakteur des Handwörterbuchs der Chemie in Braunschweig, bis er 1851 Bunsens Nachfolger in Marburg wurde. Die vierzehn Jahre, die er in Marburg zubrachte, waren die Glanzzeit seiner Forscherlaufbahn Als er 1865 an die Universität Leipzig berufen wurde, konnte er durch den Bau des neuen großen Laboratoriums beweisen, wie vortrefflich er verstand, ein derartiges Institut einzurichten und zu organisieren. Neben seinem Unterricht war er von da an mit Vorliebe kritisch tätig. Das Journal für praktische Chemie, dessen Redaktion er 1870 übernahm, benutzte er, um die neuen Richtungen der Chemie, die Strukturtheorie und die Lehre von der Lagerung der Atome, in einer häufig nur zu heftigen Weise

[1]) A. **105**, 349 (1858).
[2]) C_4H_5N für C = 12.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0161-9 DFG

zu bekämpfen. Sein Schwiegersohn E. von Meyer hat seinem Andenken einen warm geschriebenen Nachruf gewidmet.[1]) Auf Wöhlers Veranlassung hatte Kolbe eine Arbeit über die Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff begonnen, die er in Marburg vollendete und 1845 unter dem Titel[2]) „Beiträge zur Kenntnis der gepaarten Verbindungen" veröffentlichte. Von den aus Schwefelkohlenstoff erhaltenen Verbindungen sagte er am Anfang seiner Abhandlung: „Genetisch im genauen Zusammenhange stehend, bilden sie eine fortlaufende Kette, deren Glieder einen so raschen Übergang von den einfachsten unorganischen Stoffen zu solchen Verbindungen vermitteln, welche wir ausschließlich als der organischen Chemie angehörend zu betrachten gewohnt sind, daß es hier, wie in wenigen anderen Fällen, unmöglich wird, zwischen organisch und anorganisch eine Grenze zu ziehen." Nachdem er gefunden hatte, daß durch Chlor aus Schwefelkohlenstoff bei höherer Temperatur Chlorschwefel und Kohlensuperchlorid (d. h. Tetrachlorkohlenstoff) entsteht, untersuchte er die von Berzelius und Marcet bei der Einwirkung von feuchtem Chlor auf Schwefelkohlenstoff erhaltene krystallinische Substanz, die Gmelin als eine Verbindung von schwefliger Säure mit Kohlensuperchlorid ansah. Aus dieser erhielt Kolbe durch Behandeln mit verdünnter Kalilösung das Kaliumsalz der Trichlormethansulfonsäure, die er, entsprechend der Berzeliusschen Ansicht über Trichloressigsäure als eine gepaarte Säure auffaßte:

$\mathrm{HO} + \mathrm{C_2Cl_3C_2O_3}$ Chlorkohlenoxalsäure (Trichloressigsäure)
$\mathrm{HO} + \mathrm{C_2Cl_3S_2O_5}$ Chlorkohlenunterschwefelsäure.

Aus der letzteren erhielt er durch Ersatz des Chlors durch Wasserstoff die Säuren mit 2 und 1 Atom Chlor und schließlich die Methylunterschwefelsäure (Methansulfonsäure). Dieses Resultat veranlaßte ihn, an Stelle von Schwefelkohlenstoff das liquide Kohlenchlorid CCl (unser Tetrachloräthylen) unter Wasser im Sonnenlicht der Einwirkung von Chlor auszusetzen Neben Perchloräthan hatte sich Trichloressigsäure gebildet, und indem er letztere mit Wasserstoff im Entstehungszustand behandelte, erhielt er Essigsäure. Da nun Kolbe das zu diesem Versuch benutzte liquide Kohlenchlorid beim Durchleiten von Tetrachlorkohlenstoff durch eine glühende Röhre dargestellt hatte, so war die vollständige Synthese der Essigsäure entdeckt, deren Bedeutung er auch sofort erkannte, wie folgende Sätze beweisen:

„Faßt man die Beobachtungen über die Bildung der Chlorkohlenoxalsäure und der Essigsäure zusammen, so ergibt sich daraus die

[1]) J. p. [2] **30**, 417 (1884).
[2]) A. **54**, 145 (1845).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0162-5 DFG

interessante Tatsache, daß die Essigsäure, welche bisher nur als Oxydationsprodukt organischer Materie bekannt gewesen ist, auch durch Synthese aus ihren Elementen fast unmittelbar zusammengesetzt werden kann. Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff und Chlorkohlenoxalsäure sind die Glieder, welche in Verbindung mit Wasser den Übergang des Kohlenstoffs in Essigsäure vermitteln. Gelänge es einmal, die Essigsäure in Alkohol überzuführen und aus letzterem Zucker und Amylum wiederzugewinnen, so wären wir offenbar imstande, diese allgemeinen Bestandteile des Pflanzenreichs auf sogenanntem künstlichen Wege aus ihren entferntesten Bestandteilen zusammenzusetzen." Hervorzuheben ist, daß hier zum ersten Male in einer die organische Chemie betreffenden Untersuchung die Bezeichnung Synthese vorkommt.

Gerhardt hat jedoch schon kurz vorher in seinem Précis[1]) im Anschluß an den Satz, daß die Pflanzen noch allein das Geheimnis besitzen, die komplizierten Verbindungen aus ihren Verbrennungsprodukten zu rekonstruieren, von Synthese gesprochen. „Il est vrai de dire que la chimie possède un petit nombre de procédés synthétiques à l'aide desquels elle parvient à compliquer certaines molécules ou à y fixer du carbone et de l'hydrogène." Er bezieht dies auf den Übergang von Verbindungen in polymere Modifikationen und auch auf die Ätherbildung. Letztere rechnete er daher zu den „phénomènes de synthèses."

Durch die Ansicht, daß die Essigsäure eine gepaarte Säure sei, gelangte Kolbe auf S. 187 seiner Abhandlung zu dem Ausspruch: „Es ist nicht unwahrscheinlich daß wir eine große Zahl derjenigen Säuren, worin wir gegenwärtig noch aus Mangel besserer Einsichten ein hypothetisches Radikal annehmen, künftig ebenfalls als gepaarte Säuren anerkennen werden." In Gemeinschaft mit Frankland hat er daher während seines Aufenthalts in London es unternommen, die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen. So gelangten Frankland und Kolbe zu der wichtigen Entdeckung, daß es mit Hilfe der Cyanverbindungen möglich ist, von den Alkoholen zu den nächst kohlenstoffreichen Säuren zu gelangen.

Folgendes sind die vorher über die als Cyanwasserstoffäther oder Säurenitrile bezeichneten Substanzen aufgefundenen Tatsachen. Pelouze[2]) hatte 1834 durch Erhitzen von weinschwefelsaurem Baryt und Cyankalium eine Flüssigkeit erhalten, die er als éther cyanhydrique beschrieb. Über das Verhalten derselben gegen Alkalien gab er nur an, daß es von denselben nur schwierig angegriffen wird. Die Ansicht, daß dabei Alkohol und ein Cyanür entstehe, hielt ihn ab, dies weiter

[1]) Bd. I, S. 20 und 21 (1844).
[2]) J. Pharm. **10**, 249 (1834).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0163-1 DFG

zu untersuchen. Im darauffolgenden Jahre teilten Dumas und Peligot in ihrer Arbeit über Holzgeist mit, daß beim Erwärmen von Cyankalium mit Dimethylsulfat eine flüssige Substanz entsteht, die sie als cyanhydrate de méthylène bezeichneten, über die sie aber keine näheren Angaben machten. Genauer wurde dann von Fehling[1]) ein Öl $C_{14}H_5N$ untersucht, das er durch Erhitzen von benzoesaurem Ammoniak erhalten und Benzonitril genannt hatte.[2]) Es war dies die erste Darstellung einer derartigen Verbindung aus einer Säure. Auch hat er gefunden, daß dieselbe sowohl durch Einwirkung von Basen wie von Säuren wieder in Benzoesäure zurückverwandelt wird. Eine zweite sich ebenso verhaltende Substanz, das Valeronitril, hatte Schlieper 1846 durch Oxydation von Leim dargestellt.

Wie Frankland und Kolbe 1847[3]) mitteilten, waren sie infolge der Ansicht des letzteren, daß die Benzoesäure aus Oxalsäure und dem Paarling $C_{12}H_5$ bestehe, zur Annahme gelangt, daß das Benzonitril ein Cyanphenyl $= C_{12}H_5 \cdot Cy$ sei. Gestützt auf dessen Verhalten, wie der von Schlieper beobachteten Umwandlung des Valeronitrils in Baldriansäure, erschien es ihnen wahrscheinlich, daß sich der Pelouzeschè Äther, den sie als Cyanäthyl bezeichneten, analog umwandeln läßt. Sie gaben dann an, daß dasselbe beim Behandeln mit einer warmen Kalilösung oder beim Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure die von Gottlieb aus Zucker erhaltene Metacetsäure (Propionsäure) liefert und also der Versuch ihre Voraussetzung vollkommen bestätige. In ihren ausführlichen Abhandlungen[4]) teilten sie ferner mit, daß sie in gleicher Weise aus Cyanmethyl Essigsäure und aus Cyanamyl Capronsäure dargestellt haben. Die drei zu ihren Versuchen benutzten Cyanüre haben sie durch Destillation von methyl-, äthyl- und amylschwefelsaurem Kali mit Cyankalium dargestellt. Diese wichtigen Synthesen bestärkten sie in der Ansicht, daß die Säuren der Essigsäurereihe sowie die Benzoesäure gepaarte Verbindungen sind. Auch die Ameisensäure bezeichneten sie als eine mit 1 Äquivalent Wasserstoff gepaarte Oxalsäure und veranschaulichten dies durch folgende Formeln:

Ameisensäure	$HO + H \cdot C_2O_3$	$H \cdot Cy$	Cyanwasserstoffsäure
Essigsäure	$HO + C_2H_3 \cdot C_2O_3$	$C_2H_3 \cdot Cy$	Cyanmethyl
Metacetsäure	$HO + C_4H_5 \cdot C_2O_3$	$C_4H_5 \cdot Cy$	Cyanäthyl
Benzoesäure	$HO + C_{12}H_5 \cdot C_2O_3$	$C_{12}H_5 \cdot Cy$	Benzoenitril

[1]) Hermann Fehling (1812—1885), in Lübeck geboren, hatte in Heidelberg und Gießen studiert und war Professor der Chemie in Stuttgart.

[2]) A. **49**, 91 (1844).

[3]) Phil. Mag. 1847, 266.

[4]) A. **65**, 288 (1848). Über die chemische Konstitution der Säuren.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0164-7 DFG

Von ganz anderen Gesichtspunkten ausgehend hat Dumas[1]) dasselbe Gebiet bearbeitet. Bei dem Studium der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf organische Verbindungen hat er aus essigsaurem Ammoniak eine Substanz erhalten, die er als cyanhydrate de méthylène $C^2NH \cdot C^2H^2$ beschrieb und von der er nachwies, daß sie durch Kochen mit Kalilauge unter Ammoniakentwicklung in Essigsäure zurückverwandelt wird.

Die Beobachtung von Frankland und Kolbe über Cyanäthyl und die von Dumas über Cyanmethyl gehören der gleichen Zeit an. Im Jahre 1847 haben dann Dumas, Malaguti und Leblanc[2]) mitgeteilt, daß es zur Darstellung des Cyanmethyls zweckmäßiger sei, Acetamid an Stelle von essigsaurem Ammoniak anzuwenden, oder es durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Cyankalium zu bereiten. Aus dem Amid der Buttersäure haben diese Chemiker gleichfalls die der Säure entsprechende Cyanverbindung und aus dem Amid der Valeriansäure das Schliepersche Valeronitril erhalten. In dieser Arbeit machten sie auch den Vorschlag, den Namen Metacetsäure durch Propionsäure zu ersetzen. „Acide propionique, nom qui rapelle sa place dans la série des acides gras; il en est le premier."

Durch die Untersuchungen von Frankland und Kolbe sowie von Dumas und seiner Mitarbeiter wurde ein Arbeitsgebiet begründet, welches auch in der Folge wesentlich zum Ausbau der synthetischen Chemie beigetragen hat.

Bei der im Jahre 1850 entdeckten künstlichen Darstellung von Alanin und Milchsäure durch Strecker[3]) hat auch das Cyan eine Rolle gespielt. Wie dieser angibt, war es die Beobachtung, daß Aldehyd als Zersetzungsprodukt der Milchsäure auftritt, welche ihn zur Inangriffnahme seiner Arbeit[4]) veranlaßte. „Es erschien hiernach nicht unwahrscheinlich, daß die Milchsäure eine gepaarte Verbindung von Aldehyd und Ameisensäure sei, ähnlich wie die Mandelsäure:

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Aldehyd}}{C_4H_4O_2} = \underset{\text{Milchsäure}}{C_6H_6O_6}$$

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Bittermandelöl}}{C_{14}H_6O_2} = \underset{\text{Mandelsäure}}{C_{16}H_8O_6}\text{"}.$$

[1]) C. r. **25**, 383 (1847).

[2]) C. r. **25**, 442, 474 und 656 (1847).

[3]) Adolf Strecker (1822—1871), zu Darmstadt geboren, studierte in Gießen Naturwissenschaften, wurde 1842 Lehrer an der Realschule in Darmstadt, 1846 Assistent von Liebig und 1851 Professor der Chemie in Christiania. Von 1860 an wirkte er in gleicher Stellung in Tübingen und von 1869 bis zu seinem Tode in Würzburg. Mit Vorliebe beschäftigte er sich mit organischen Verbindungen, die neben dem chemischen auch ein physiologisches Interesse besitzen. Ein Nekrolog auf ihn enthalten die B. **5**, 125.

[4]) A. **75**, 27 (1850).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0165-3 DFG

Er fügte dann in Übereinstimmung mit der von Liebig vierzehn Jahre früher aufgestellten Ansicht über die Bildung der letzteren hinzu: „Die Mandelsäure entsteht durch Vereinigung von Bittermandelöl mit Ameisensäure in statu nascendi. — Es schien hiernach die Möglichkeit vorhanden, bei Ersetzung des Bittermandelöls durch Aldehyd, Milchsäure zu erhalten. Der Versuch hat in der Tat der Voraussetzung entsprochen, ich habe auf diesem Wege künstlich Milchsäure dargestellt, aber nicht auf die erwartete einfache Weise, sondern auf einem Umwege, welcher mich indessen zur Entdeckung eines in verschiedener Beziehung nicht uninteressanten Körpers führte."

Daß Strecker nicht direkt Milchsäure, sondern eine Aminosäure, die er Alanin nannte, erhielt, kam daher, daß er nicht Aldehyd, sondern Aldehydammoniak mit Blausäure und Salzsäure behandelte. Das Alanin hat er darauf mittels salpetriger Säure in Milchsäure übergeführt. Aus Aldehyd direkt hat erst dreizehn Jahre später Wislicenus Milchsäure dargestellt. Daß bei dieser Bildung sowie bei der des Alanins nicht Ameisensäure es ist, durch die die Synthese bewirkt wird, sondern daß zuerst Cyanverbindungen entstehen, deren Cyan dann in Carboxyl verwandelt wird, ist erst in späterer Zeit bewiesen worden.

Dreißigstes Kapitel.

Isolierung der Alkoholradikale.

Im Anschluß an die Entdeckung des Kakodyls in freiem Zustand hatte Bunsen einige Versuche angestellt, um zu sehen, ob auf ähnliche Art die Radikale der Ätherarten sich isolieren lassen und darüber folgendes angegeben[1]: „Allein dieses Ziel dürfte keineswegs so nahe liegen, als man es nach dem Verhalten des Kakodyls erwarten sollte. Denn keine der organischen Chlorverbindungen, welche ich in dieser Beziehung geprüft habe, läßt sich bei ihrem Kochpunkte wie das Kakodylchlorür durch Metalle reduzieren. Es ist indessen nicht unmöglich, daß der Grund dieser abweichenden Erscheinung in dem geringen Temperaturintervall zu suchen ist, auf welches unsere Versuche bei dem verhältnismäßig niedrigen Kochpunkte dieser Stoffe beschränkt sind. Das Kakodyl würde sich der Beobachtung entzogen haben, wenn der Kochpunkt seiner Chlorverbindung die Temperatur von 90°, bei der die Reduktion durch Metalle beginnt, nicht übersteigt. Es würde daher von großem Interesse sein, organische Chlorüre unter dem Druck ihrer eigenen Dämpfe der Einwirkung von Metallen zu unterwerfen. — Auch beruht die Reduktion des Chlorkakodyls

[1]) A. **42**, 45 (1842).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0166-8 DFG

mit auf der Verwandtschaft der metallischen und organischen Chlorverbindungen zu einander."

Bunsen hat nach dieser Richtung seine Untersuchung nicht weiter ausgedehnt. Die Richtlinien, die in obigen Sätzen enthalten sind, blieben aber nicht ohne Nachwirkung. Sie veranlaßten Frankland und Kolbe, Versuche über Abscheidung des Äthyls aus dem Cyanäthyl anzustellen[1]), da sie „glaubten voraussetzen zu dürfen, daß das Kalium schon bei einer unter dem Kochpunkte jener Flüssigkeit liegenden Temperatur seine Verwandtschaft zum Cyan äußern würde". Sie fanden in der Tat, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhafte Einwirkung eintritt und ein Kohlenwasserstoff sich entwickelt, in dem nach Verbrennung mit Kupferoxyd und nach eudiometrischer Analyse Kohlenstoff und Wasserstoff genau im Verhältnis von 2 : 3 stehen. Auch die Dichte bestätigte ihrer Ansicht nach die Formel C_2H_3 (C = 6). Es besitze daher „die Zusammensetzung und Konstitution des bis jetzt hypothetischen Methyls".

Um zu ermitteln, ob dasselbe sich direkt mit Chlor verbindet, vermischten die beiden Chemiker diese Gase miteinander. Im Dunkeln erfolgte keine Reaktion, im zerstreuten Licht bildete sich aber neben Chlorwasserstoff ein Gas, dessen Zusammensetzung der Formel C_4H_5Cl entsprach, ihnen aber verschieden von Äthylchlorid zu sein schien. „Wenn gleich jenes Gas in seiner Zusammensetzung, der Kondensation seiner Elemente und folglich seinem spezifischen Gewicht mit dem Chloräthyl genau übereinstimmt, so ist es nicht derselbe Körper, sondern nur eine isomere Verbindung. Denn während das Chloräthyl unter + 12° liquid wird, so behält jenes Gas bei —18° seinen Aggregatzustand unverändert bei. Auch unterscheiden sie sich, jedoch weniger bestimmt, durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser." So kamen Frankland und Kolbe zu der Ansicht, der neue Körper sei vielleicht eine gepaarte Verbindung $C_2H_3 \cdot C_2\binom{H_2}{Cl}$.

Der Annahme, daß das Methyl ein Radikal sei, stellte Gerhardt sofort die Ansicht entgegen, daß es als ein Homologes des Grubengases zu betrachten sei[2]): „Il est singulier cependant que ce prétendu radical ne se comporte pas comme tel. Le gaz de M. M. Frankland et Kolbe est evidemment un homologue du gaz des marais:

CH^4 Gaz des marais
C^2H^6 Nouveau gaz."

Inzwischen hatte Kolbe seine für die Elektrolyse organischer Säuren grundlegenden Untersuchungen begonnen. Wiederum von der

[1]) A. **65**, 269 (1848).
[2]) C. r. ch. 1849, 19.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0167-4 DFG

Hypothese ausgehend, daß die Essigsäure eine gepaarte Oxalsäure sei[1]), hielt er es „nicht für unwahrscheinlich, die Elektrolyse möchte eine Spaltung derselben in ihre beiden zusammengepaarten Bestandteile etwa in der Weise bewirken, daß infolge gleichzeitiger Wasserzersetzung am positiven Pole Kohlensäure als Oxydationsprodukt der Oxalsäure, am negativen Pole eine Verbindung von Methyl mit Wasserstoff nämlich Grubengas auftreten". Zu seinen in vortrefflicher Weise ausgeführten Versuchen hat er wässerige Lösungen der Kaliumsalze von Essigsäure und von Valeriansäure benutzt, da die freien Säuren den Strom zu schlecht leiten. Die Spaltung trat in der Tat ein, wenn auch nicht genau in der erwarteten Weise. Am negativen Pole entwickelte sich außer freiem Kali nur Wasserstoff und am positiven Pole Kohlensäure und ein Gas, welches dem früher beschriebenen Methyl entsprach. Von der Annahme ausgehend, daß diese Produkte durch die Einwirkung des elektrolytisch entwickelten Sauerstoffs entstehen, stellte er folgende Gleichung auf:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{HO \cdot (C_2H_3)C_2O_3} + O = \underset{\text{Methyl}}{C_2H_3} + 2\,CO_2 + HO\,.$$

In seinem Lehrbuch hat er 1854 ein direktes Zerfallen des essigsauren Kalis angenommen, wobei Wasser mit in Betracht kommt.

$$KO \cdot (C_2H_3)C_2O_3 + HO = C_2H_3 + CO_2 + KO \cdot CO_2 + H\,.$$

Den durch Elektrolyse von valeriansaurem Kali erhaltenen flüssigen Kohlenwasserstoff, den er Valyl nannte, betrachtete Kolbe als „das hypothetische Radikal des noch unbekannten, der Buttersäure zugehörigen Alkohols, $C_8H_9O \cdot HO$".

Kurz nach dem Erscheinen obiger Abhandlung teilte Frankland[2]) mit, daß es ihm gelungen sei das Radikal Äthyl zu isolieren. Wegen „der schwachen Verwandtschaft des Jods zu organischen Gruppen und seiner starken Wirkung auf Metalle" hat er das Jodäthyl als Ausgangsmaterial gewählt. Er hat später in seiner Selbstbiographie

[1]) A. **69**, 257 (1849).

[2]) Edward Frankland (1825—1899), zu Churchtown geboren, wollte anfangs Medizin studieren, da dies aber seinen Eltern zu kostspielig erschien, trat er im Alter von fünfzehn Jahren als Lehrling in eine Drogerie ein. Nach der recht mühseligen Lehrlingszeit begann er seine Studien unter Playfair, der ihm sehr bald die Stelle eines Vorlesungsassistenten übertrug. Mit Kolbe, damals erster Assistent in demselben Laboratorium, trat er in freundschaftliche Beziehungen, und nach dessen Rückkehr nach Marburg reiste er auch nach Deutschland und arbeitete im Sommersemester 1849 in Bunsens Laboratorium, dann noch kurze Zeit in Gießen. 1851 wurde er Professor am Owns College in Manchester, und 1863 kam er in gleicher Eigenschaft an die medizinische Schule in London und wurde dann 1865 Hofmanns Nachfolger. Sein Leben und seine Leistungen hat Wislicenus beschrieben (B. **33**, 3847). 1901 erschien unter dem Titel „Sketches from the Life of Edward Frankland" seine Selbstbiographie.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0168-0 DFG

(S. 82) darauf hingewiesen, daß er zuerst Jodäthyl bei Untersuchungen organischer Verbindungen anwandte. „This is the first time that éthylic jodide was used in research, and it afterwards became, in the hands of Hofmann, Würtz and others one of the most important reagents in organic research.“ Der obigen Anschauung entsprechend hat er das Jodäthyl mit Zink in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erwärmt[1]). Er erhielt ein Gas, welches von geringen Mengen Äthylen befreit, ganz einheitlich war und dessen Zusammensetzung der Formel C_4H_5(C = 6) entsprach. Frankland nahm daher an, daß es als Äthyl im freien Zustand anzusehen sei. Als er nun Zink auf ein Gemisch von Jodäthyl und Wasser einwirken ließ, erhielt er ein Gas, dessen Eigenschaften mit denen des oben besprochenen Methyls übereinstimmten und dessen Bildung er daher durch die Gleichung

$$C_4H_5J + HO + 2\,Zn = 2\,C_2H_3 + ZnJ\,,\ ZnO$$

erklärte.

Als darauf Frankland auch Jodmethyl mit Zink erhitzt hatte, fand er, daß der Röhre beim Öffnen reines Methyl entströmte, während die in der Röhre zurückbleibende Krystallmasse auf Wasserzusatz unter glänzender Flammenerscheinung Grubengas lieferte. Als er dann bei anderen Versuchen den Röhreninhalt in einer Wasserstoffatmosphäre destillierte, erhielt er eine Flüssigkeit, die er als Zinkmethyl bezeichnete. Zugleich gab er auch an, daß bei Anwendung von Jodäthyl das Zinkäthyl erhalten wird. Diese überaus wichtige Entdeckung ist im nächsten Kapitel genauer besprochen. Für die weitere Diskussion über die Radikale kommt hier in Betracht, daß nach diesen Angaben Zinkmethyl mit Wasser Grubengas, Zinkäthyl aber Methyl liefere[2]). Dies veranlaßte Gerhardt zu folgendem Einwand:[3]) „Le zinc-méthyle donne par l'eau du gaz des marais, le zinc-éthyle dans les mêmes conditions du méthyle. Pourquoi cependant le méthyle est-il pour M. Frankland un radical tandis que le gaz des marais ne l'est pas?“

Bald darauf veröffentlichte Frankland seine zweite Abhandlung[4]) über die organischen Radikale, in der er das aus Jodamyl erhaltene Amyl beschreibt. Nachdem er daran erinnerte, daß Liebig gesagt habe, es sei nicht zu zweifeln, daß Äthyl dargestellt werden wird, fügte er hinzu: „Die Isolierung von vier dieser zusammengesetzten Radikale der Alkoholreihe schließt nun jeden Zweifel an ihrer wirklichen Existenz aus.“ Diese vier sind das Methyl, Äthyl, Valyl und Amyl. Doch konnte er nicht alle Chemiker von seiner Ansicht über-

[1]) A. **71**, 171 (1849).
[2]) A. **71**, 213 (1849).
[3]) C. r. ch. 1850, 11.
[4]) A. **74**, 63 (1850).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0169-8 DFG

zeugen. Gerhardt[1]) hat von neuem hervorgehoben, daß die von Frankland ermittelten Dichten für Verdopplung der Formeln sprechen. Ebenso sagt Laurent[2]) unter Hinweis auf die schon von ihm vertretene Ansicht, daß Körper von der Formel CH_3 und C_2H_5 nicht existieren können. „Le point d'ébullition, la densité et les réactions de ces corps, démontrent de la manière la plus claire, que ces formules doivent être doublées."

Auch Hofmann[3]) wies darauf hin, daß die Koppschen Gesetze der Siedepunktsregelmäßigkeiten die verdoppelten Formeln wahrscheinlich machen und fügte hinzu, deren „Annahme würde überdies eine andere Schwierigkeit beseitigen, welche das anormale Verhältnis des Amylens, des Amylhydrürs und des Amyls bereiten:

Amylen	$C_{10}H_{10}$	39°
Amyl	$C_{10}H_{11}$	155°
Amylhydrür	$C_{10}H_{12}$	30° ".

Hofmann hatte auch schon versucht, entsprechend von Williamsons Arbeit über Ätherbildung, durch Einwirkung von Amyljodid auf Zinkäthyl einen aus zwei verschiedenen Radikalen bestehenden Kohlenwasserstoff darzustellen und dadurch einen weiteren Beweis für die verdoppelten Formeln aufzufinden. Doch blieb sein Versuch resultatlos. Erst 1855 ist Würtz die Darstellung der sogenannten gemischten Radikale gelungen.

Nachdem Frankland das Zinkäthyl genauer untersucht hatte, kam er, im Gegensatz zu seiner ersten Mitteilung, zu der Ansicht, daß das aus demselben durch Wasser entwickelte Gas nicht als Methyl, sondern als Äthylwasserstoff zu betrachten ist, also eine dem Grubengas und dem Benzol analoge Konstitution besitzt. Er adoptierte hierbei folgende von Kolbe aufgestellte Anschauung[4]): „Vielleicht dürfte sich die Ansicht als die richtige bewähren, daß das Grubengas die Wasserstoffverbindung des Methyls sei $= H \cdot C_2H_3$, wie wir das Benzol nach der Formel $H \cdot C_{12}H_5$ zusammengesetzt betrachten." Von diesen Kohlenwasserstoffen, zu denen er auch den Amylwasserstoff und das Toluol rechnet unterschied Frankland bestimmt das aus Essigsäure durch Elektrolyse und aus Jodmethyl durch Einwirkung von Zink erhaltene Methyl, sowie das Äthyl, das Valyl und das Amyl. Um nun zu beweisen, daß letztere nicht zur Grubengasreihe gehören, vervollständigte er seine Angaben über das Verhalten von Methyl und Äthylwasserstoff gegen Chlor und teilte hierüber

[1]) C. r. ch. 1850, 233.
[2]) C. r. ch. 1850, 241.
[3]) A. 77, 169 (1851).
[4]) Kolbe im Handwörterbuch der Chemie III, 700 (1848).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0170-9 DFG

mit, daß 1 Volum Methyl bei Einwirkung von 2 Volumen Chlor in ein Gas C_2H_2Cl, der Äthylwasserstoff aber unter denselben Bedingungen ein Öl $C_4H_4Cl_2$ liefere.[1]) Hieraus glaubte er „mit Sicherheit schließen zu können, daß die Formel des bei der Elektrolyse der Essigsäure erhaltenen gasförmigen Kohlenwasserstoffs C_2H_3 ist und seinem Atome zwei Volumina Dampf entsprechen, während das durch die Einwirkung von Kalium auf Cyanäthyl (nicht wasserfrei) und durch Einwirkung von Zink auf Jodäthyl in Gegenwart von Wasser gebildete Gas die Formel C_4H_6 hat und sein Atom durch 4 Volumen Dampf repräsentiert wird."

So erschien also bewiesen, daß die Alkoholradikale im freien Zustand von den Kohlenwasserstoffen der Grubengasreihe verschieden sind. Die Chemiker, die aber dabei blieben, die Formeln der isolierten Radikale zu verdoppeln, nahmen daher an, daß dieselben aus zwei Radikalen bestehen. Laurent prägte daher für das Methyl, $CH_3 \cdot CH_3$, den Namen méthylure de méthyle, was mit der Bezeichnung Dimethyl übereinstimmt. Daß aber Gerhardts ursprüngliche Ansicht richtig war, wurde 1864 durch Schorlemmer bewiesen. Wie im dreiundvierzigsten Kapitel genauer angegeben ist, gelangte dieser Chemiker zu dem für die Entwicklung der Strukturtheorie wichtigen Ergebnis, daß Dimethyl und Äthylwasserstoff identisch sind.

Einunddreißigstes Kapitel.

Die Verbindungen der Metalle mit den Alkoholradikalen und die Anfänge der Lehre von der Valenz.

Im vorhergehenden Kapitel wurde schon angegeben, wie Frankland zur Entdeckung von Zinkmethyl und Zinkäthyl gelangte. Ausführlich hat er seine Resultate über Zinkmethyl, Stannäthyl und Jod-Quecksilberäthyl 1852 mitgeteilt[2]) und anknüpfend hieran sich von der Paarungstheorie losgesagt. Er gelangte jetzt zu Ansichten über die Sättigungskapazität der Elemente, die für die Valenzlehre von grundlegender Bedeutung wurden. Gestützt auf die Tatsache, „daß Stannäthyl, Zinkmethyl, Quecksilbermethyl usw. dem Kakodyl vollkommen analog sind", beurteilte er die von Kolbe 1850 aufgestellte Ansicht über Kakodyl[3]) folgendermaßen: „Solange das Kakodyl einen einzeln dastehenden Fall einer metallhaltigen organi-

[1]) A. **77**, 242 (1851).

[2]) Phil. Tr. 1852, 467; A. **85**, 329 (1853).

[3]) Kolbe sagte A. **76**, 30: „Ich glaube das Kakodyl als ein gepaartes Radikal ansprechen zu müssen, worin 2 Äq. Methyl den Paarling von 1 Äq. Arsenik ausmachen: Kakodyl = $(C_2H_3)_2As$".

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0171-5 DFG

schen Verbindung abgab, ließ sich diese Ansicht über seine rationelle Konstitution kaum bestreiten. — Aber jetzt, wo wir mit den Eigenschaften und Reaktionen einer beträchtlichen Anzahl analoger Substanzen bekannt sind, zeigen sich Verhältnisse, die mir mindestens sehr kräftig gegen diese Ansicht zu streiten scheinen, wenn sie sie nicht als gänzlich unhaltbar nachweisen." Er erinnert dann daran: „Es wird allgemein angenommen, daß, wenn ein Körper zu einer gepaarten Verbindung wird, sein wesentlicher chemischer Charakter durch das Hinzutreten des Paarlings nicht geändert wird, so haben z. B. die Säuren $C_nH_nO_4$, welche durch die Paarung der Radikale C_nH_{n+1} mit Oxalsäure gebildet werden, dasselbe Neutralisationsvermögen, wie die ursprüngliche Oxalsäure."

Er weist jetzt darauf hin, daß das Kakodyl und ebenso Stannäthyl und Stibäthyl sich nicht mit so viel Sauerstoff verbinden wie Arsen, Zinn und Antimon und gelangte so zu Ansichten über die Zahl der Affinitäten, die später als Sättigung oder Atomigkeit der Elemente und schließlich als Valenz bezeichnet wurden. Genauer entwickelt hat er diese Idee nur für die Elemente der Stickstoffgruppe, und zwar in folgender Weise: „Namentlich die Verbindungen von Stickstoff, Phosphor, Antimon und Arsen zeigen die Tendenz dieser Elemente, Verbindungen zu bilden, in welchen 3 oder 5 Äquivalente anderer Elemente enthalten sind, und nach diesen Verhältnissen wird den Affinitäten jener Körper am besten Genüge geleistet." Er fügte hinzu, „daß die Affinitäten des Atoms der oben genannten Elemente stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter derselben befriedigt wird. Es war vermutlich ein Durchblicken der Wirkung dieser Gesetzmäßigkeit in den komplizierten organischen Gruppen, welches Laurent und Dumas zur Aufstellung der Typentheorie führte; und hätten diese ausgezeichneten Chemiker ihre Ansichten nicht über die Grenzen ausgedehnt, innerhalb welcher sie durch die damals bekannten Tatsachen Unterstützung fanden, hätten sie nicht angenommen, daß die Eigenschaften nur von der Stellung und in keiner Weise von der Natur der einzelnen Atome abhängen, so würde diese Theorie unzweifelhaft noch mehr zur Entwicklung der Wissenschaft beigetragen haben, als bereits geschehen ist."

Frankland bezog, wie die Tabelle S. 159 zeigt, die Formeln der metallhaltigen organischen Substanzen auf unorganische Typen.

Im Jahre 1853 hatte also Frankland die Idee, daß den Atomen der Elemente eine bestimmte Sättigungskapazität zukommt, klar dargelegt. Jedoch muß darauf hingewiesen werden, daß zwei Jahre vorher schon Williamson durch seine Untersuchung über Ätherbildung gezeigt hatte, daß ein Atom Sauerstoff durch zwei Affinitäten

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0172-1 DFG

Unorganische Typen	Metallhaltige organische Derivate	
$As\left\{\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right.$	$As\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right.$	Kakodyl
$As\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right.$	$As\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\O\end{matrix}\right.$	Kakodyloxyd
$As\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\\O\\O\end{matrix}\right.$	$As\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\O\\O\\O\end{matrix}\right.$	Kakodylsäure
ZnO	$Zn(C_2H_3)$	Zinkmethyl
$Sb\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right.$	$Sb\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right.$	Stibäthin
$Sb\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\\O\\O\end{matrix}\right.$	$Sb\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\O\\O\end{matrix}\right.$	Stibäthin-Oxyd
SnO	$Sn(C_4H_5)$	Stannäthyl
$Sn\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.$	$Sn\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\O\end{matrix}\right.$	Stannäthyloxyd
$Hg\left\{\begin{matrix}J\\S\end{matrix}\right.$	$Hg\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\J\end{matrix}\right.$	Jod-Quecksilber-methyl.

mit anderen Elementen oder Radikalen verbunden ist.[1]) So darf man also Williamson und Frankland als die ersten Begründer der Ansichten über die Wertigkeit der Elemente bezeichnen, die dann wesentlich Kekulé durch die Annahme, daß der Kohlenstoff vierwertig ist, weiter entwickelte. Derselbe ist aber dabei nicht von Franklands Darlegungen, sondern, wie im folgenden Kapitel angegeben, von Williamson und Gerhardt ausgegangen. Dagegen hat Kolbe, der sich anfangs Franklands Folgerungen gegenüber ablehnend verhielt, später dieselben angenommen und die organischen Verbindungen von der Kohlensäure $= C_2O_4$ abgeleitet.

In der ausführlichen Abhandlung[2]), in der er das Zinkäthyl beschreibt, hat Frankland nochmals dargelegt, daß diese Verbindung nicht als eine gepaarte angesehen werden darf. „Obgleich das Zinkäthyl mit sehr energischen Verwandtschaften begabt ist, welche es fast an die Spitze der elektropositiven Substanzen stellen, scheint es doch nicht fähig zu sein, wahre chemische Verbindungen mit elektro-

[1]) Siehe S. 168.
[2]) A. **95**, 28 (1855).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0173-7 DFG

negativen Elementen einzugehen; wo es chemisch einwirkt, geschieht dies durch Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft, bei welchen seine beiden Bestandteile sich von einander trennen.“ Frankland, der damals seinen Formeln noch die Äquivalente zugrunde legte, erklärte das Verhalten des Zinkäthyls gegen Jod und Wasser durch folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5Zn \\ J\ \ J \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_4H_5J \\ ZnJ \end{matrix}\right.$$

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5Zn \\ HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_4H_5,\ H \\ ZnO \end{matrix}\right. .$$

Nachdem durch Cannizzaro die Ansicht zur Geltung kam, daß das Zink zu den Metallen gehört, deren Atomgewicht zu verdoppeln ist, ergab sich für Zinkäthyl die Formel $Zn(C_2H_5)_2$. Auch lieferten von da an die Dampfdichten metallorganischer Verbindungen, von denen viele bei verhältnismäßig niederer Temperatur unzersetzt in den Gaszustand übergehen, wichtige Werte für die Bestimmung der Größe des Atomgewichts der betreffenden Metalle.

In den Händen Franklands und dann auch anderer Chemiker wurden Zinkmethyl und Zinkäthyl ein wertvolles Hilfsmittel für die organische Synthese, bis dieselben inbetreff vielseitiger und bequemer Anwendung durch die organischen Magnesiumverbindungen übertroffen wurden.

Zweiunddreißigstes Kapitel.

Asymmetrie bei organischen Verbindungen.

Von krystallographischen Beobachtungen über Weinsäure und Traubensäure ausgehend, ist Louis Pasteur zu seinen in diesem Kapitel zu besprechenden bahnbrechenden Untersuchungen und Ideen gelangt. Dieser große Forscher, 1822 zu Dôle (Departement Jura) geboren und 1895 gestorben, hat sich aus bescheidenen Verhältnissen durch Energie und Fleiß zu hoher wissenschaftlicher Stellung emporgeschwungen. Auf den Collèges zu Artois und Besançon vorbereitet, wurde er in der Ecole Normale zu Paris aufgenommen, an der damals Dumas, Balard und der Mineralog Delafosse unterrichteten. Letzterer hat auf ihn den größten Einfluß ausgeübt. Im Jahre 1848 wurde er Lehrer am Lyceum zu Dijon, 1849 Professor der Chemie in Straßburg, 1854 Dekan der neugegründeten Faculté des Sciences in Lille und 1857 Directeur des études scientifiques an der Ecole normale in Paris. Nachdem durch eine großartige Subskription das Institut gegründet war, das nach ihm benannt ist, übernahm er dessen Leitung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0174-2 DFG

und legte 1889 seine öffentlichen Ämter nieder. E. Fischer hat, als er in der chemischen Gesellschaft seinen Tod mitteilte, in sehr schöner und klarer Weise Pasteurs Lebenslauf und wissenschaftliche Leistungen geschildert.[1]) In dem von Fernbach verfaßten Nachruf[2]) ist ein Verzeichnis aller Veröffentlichungen von Pasteur und der auf denselben verfaßten Gedenkreden und Biographien enthalten.

Am Anfang seiner wissenschaftlichen Laufbahn beschäftigte sich Pasteur mit den Beziehungen der Zusammensetzung chemischer Verbindungen und der äußeren Form und wiederholte daher eine Arbeit von de la Provostaye über die Krystalle der Weinsäure und Traubensäure und deren Salze. Dabei machte er die diesem Physiker entgangene Beobachtung, daß alle von ihm untersuchten Tartrate hemiedrische Flächen zeigen, während dies bei den Salzen der Traubensäure nicht der Fall ist. Da nun schon Biot angegeben hatte, daß die Weinsäure optisch aktiv, die Traubensäure aber inaktiv ist, so gelangte er zu dem Gedanken von einer Wechselwirkung zwischen der hemiedrischen Krystallform und dem optischen Drehungsvermögen.

Mit dieser Ansicht stimmten aber Angaben von Mitscherlich über ein Doppelsalz der Weinsäure und der Traubensäure nicht überein. Berzelius hatte, als er mit der Untersuchung der Traubensäure beschäftigt war, Mitscherlich aufgefordert, die Krystallform wein- und traubensaurer Salze zu bestimmen, worüber dann dieser 1831 folgendes brieflich berichtete[3]): „Vor einiger Zeit habe ich die Krystallformen der vogesensauren (traubensauren) und weinsteinsauren Salze untersucht. Kein weinsteinsaures Salz gleicht den entsprechenden vogesensauren, ausgenommen das weinsteinsaure und vogesensaure Natron-Ammoniak; beide Salze haben dieselbe Form, und zwar die des Seignettesalzes. Ich glaubte zuerst in diesem Salz ein Mittel gefunden zu haben, die Vogesensäure in Weinsteinsäure umzuändern, wenn ich aber von vogesensaurem Ammoniak-Natron die Säure an andere Basen übertrug, erhielt ich wieder vogesensaure Salze.“ Berzelius hat hierauf geantwortet: „Hieraus geht hervor, daß wir über diesen Punkt noch nicht im Reinen sind. Ich bitte Dich dringend, Deine Forschungen fortzusetzen, denn schließlich kommst Du wohl der wahren Ursache auf den Grund.“ Er hat daher jene Beobachtungen weder in seinem Jahresbericht noch in seinem Lehrbuch erwähnt. Erst dreizehn Jahre später kam Mitscherlich darauf zurück, nachdem er angefangen hatte, sich mit den optischen Eigenschaften organischer Verbindungen zu beschäftigen und seinen Polarisationsapparat konstruiert hatte. Er sandte dann folgende für die Geschichte

[1]) B. **28**, 2336 (1895).
[2]) Bl. [3] **15**, p. I (1896).
[3]) Gesammelte Schriften von Mitscherlich, S. 96.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0175-8 DFG

der Asymmetrie wichtige Notiz an Biot, der sie der Akademie mitteilte[1]).

„Le paratartrate et le tartrate (double) de soude et d'ammoniaque ont la même composition chimique, la même forme cristalline avec les mêmes angles, le même poids spécifique, la même double refraction, et par conséquent le même angle des axes optiques. Mais le tartrate tourne le plan de la lumière polarisée et le paratartrate est indifférent comme M. Biot l'a trouvé pour toutes les séries de ces deux genres de sels." Diese Notiz führte Pasteur zur Vermutung, daß Mitscherlich bei dem weinsauren Doppelsalz die hemiedrischen Flächen übersehen habe. Da er nun sorgfältig danach suchte, gelang es ihm, ihr meist nicht leicht erkennbares Vorhandensein nachzuweisen. Zu seiner Überraschung zeigten auch die Krystalle des traubensauren Doppelsalzes die gleichen hemiedrischen Flächen, jedoch bald nach rechts bald nach links orientiert. Indem er nun entsprechend dieser Verschiedenheit die Krystalle durch Auslesen von einander trennte, machte er die wichtige Entdeckung, daß die Lösungen der Krystalle, deren hemiedrische Flächen wie die des Doppelsalzes der Weinsäure orientiert waren, die Polirasationsebene genau wie diese nach rechts drehen, während die anderen eine Drehung nach links bewirken.

Jetzt stellte Pasteur die Ansicht auf, daß diese Eigenschaft auf einer Asymmetrie der Moleküle beruhe.[2]) „N'est-il pas évident maintenant que la propriété que possèdent certaines molécules de dévier le plan de polarisation a pour cause immédiate, ou du moins est liée de la manière la plus étroite à la dissymétrie des molécules?" Aus den durch Auslesen getrennten Salzen stellte er die Säuren dar. Die mit der Weinsäure identische nannte er anfangs acide dextroracémique und später acide tartrique droit, die andere, deren Entdeckung ihm zu verdanken ist, acide lévoracémique oder tartrique gauche. So hatte er die erste Spaltung eines Racemkörpers[3]) aufgefunden. Daß sich durch Vermischen der Lösungen der beiden Weinsäuren wieder Traubensäure zurückbilden läßt, war ein weiteres grundlegendes Ergebnis seiner Arbeit.

Im Jahre 1852 entdeckte Pasteur seine zweite Spaltungsmethode[4]). Er fand, daß die beiden von ihm aufgefundenen Alkaloide, das Chinicin und das Cinchonicin bei der Vereinigung mit Traubensäure Salze liefern, die sich durch Krystallisation in Salze der beiden Kom-

[1]) C. r. **19**, 719 (1844).

[2]) C. r. **26**, 535 (1848).

[3]) Die Bezeichnung acide racémique ist zuerst von Chautard verallgemeinert worden. Er nannte die durch Vereinigung von Rechts- und Linkskampfersäure erhaltene inaktive Säure acide racémique camphorique. C. r. **37**, 166 (1853). Später prägte er auch den Namen camphre racémique.

[4]) C. r. **35**, 176 (1852).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0176-4 DFG

ponenten zerlegen lassen. In der Folge wurde dieses Verfahren sowohl für der Traubensäure analoge Säuren als auch für Alkaloide angewandt. Die ersteren wurden mit aktiven Basen, die letzteren[1]) mit aktiven Säuren verbunden. Im darauf folgenden Jahre hat Pasteur sich mit der Frage nach dem Ursprung der Traubensäure befaßt. Bis zu Anfang der zwanziger Jahre wurde in Thann Traubensäure erhalten, später aber nicht mehr. Wöhler, der zusammen mit anderen deutschen Chemikern 1838 einen Besuch in Thann gemacht hatte, schrieb hierüber an Berzelius[2]): „Infolge des veränderten Verfahrens, das uns aber nicht angegeben wurde, soll jetzt keine Traubensäure mehr erhalten werden, und Kestner ist nicht abgeneigt, zu glauben, daß sie früher von der Weinsäure erzeugt worden sei.“ Pasteur, der aber eine derartige Umwandlung anfangs für unmöglich hielt, zog, um diese Frage aufzuklären, nicht nur Erkundigungen ein, sondern unternahm auch eine Reise nach Deutschland und Österreich, um in Weinsäurefabriken Nachforschungen zu machen. Obwohl er zu keinen entscheidenden Beweisen gelangte, glaubte er doch, wie er in seinem Bericht[3]) an die Akademie mitteilte, annehmen zu dürfen, daß die Traubensäure nur bestimmten Traubensorten entstamme.

In dem gleichen Jahre machte er aber selbst die Beobachtung, daß es möglich ist, Traubensäure aus Weinsäure zu erhalten, wenn man weinsaures Cinchonin längere Zeit erhitzt.[4]) Nachdem er gefunden hatte, daß auch die Linksweinsäure sich in gleicher Weise umwandeln läßt, knüpfte er an diese Tatsachen die Bemerkung: „Quelle étrange aptitude dans les combinaisons organiques naturelles! un ensemble de molécules dissymétriques droites ou gauches se transformant à moitié, par la seule influence d'une température élévée, en molécules inverses qui, une fois produite, se combinent aux premières.“ Dessaignes machte dann die Beobachtung, daß sowohl durch längeres Kochen von Weinsäure mit Salzsäure als auch mit Wasser[5]) Traubensäure entsteht. Im Dictionnaire de Chimie[6]) hat später Scheurer-Kestner angegeben, daß in Thann das Auftreten von Traubensäure nicht mehr zu bemerken war, nachdem die Weinsäurelösungen statt über freiem Feuer in der Luftleere abgedampft wurden.

Bei den Versuchen über Umwandlung von Weinsäure in Traubensäure hatte Pasteur auch das Auftreten einer zweiten optisch

[1]) Siehe S. 372.
[2]) Briefwechsel II, S. 62.
[3]) C. r. **36**, 19 (1853).
[4]) C. r. **37**, 162 (1853).
[5]) C. r. **42**, 494 (1856) und Bl. 1863, 355.
[6]) Bd. **3**, 238.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0177-0 DFG

inaktiven Säure, die sich aber nicht spalten ließ, entdeckt. Er bezeichnete sie als acide tartrique inactif.

Eine dritte Methode, die Traubensäure zu zerlegen, hatte dann Pasteur aufgefunden, als er angefangen hatte, sich mit den Gärungsvorgängen zu beschäftigen. Schon 1857, in seiner ersten Mitteilung über alkoholische Gärung, gab er an: „J'ai découvert une mode de fermentation qui s'applique très-facilement à l'acide tartrique droit ordinaire et très-mal ou pas du tout à l'acide gauche." Er teilte dann mit,[1]) daß bei Einwirkung von Fermenten eine Lösung von traubensaurem Ammoniak nach einigen Tagen ein Rotationsvermögen nach links zeigt und dieses Verhalten ein gutes Mittel sei, Linksweinsäure darzustellen. „L'acide paratartrique se dédouble en acide droit qui fermente et en acide gauche qui reste intact." In einer späteren Notiz[2]) gibt er an, daß auch das Penicillium glaucum in gleicher Weise wirkt. „Le Penicillium fait un choix. Il préfère le corps droit au corps gauche."

Als Pasteur seine Untersuchungen ausführte, war optische Aktivität nur bei im Naturreich vorkommenden Substanzen beobachtet worden. Er nahm daher, wie schon vor ihm Biot, an, daß nur die lebenden Organismen derartige aktive Verbindungen erzeugen können. Er hatte nun bei seinen Versuchen gefunden, daß Asparaginsäure aktiv ist, Fumar- und Maleïnsäure aber keinen Einfluß auf das polarisierte Licht ausüben. Hiermit schien aber die kurze Zeit vorher von Dessaignes[3]) gemachte Beobachtung, daß durch Erhitzen von fumar- und maleïnsaurem Ammoniak Asparaginsäure entsteht, im Widerspruch zu stehen.[4]) Die Aufklärung desselben war für Pasteur so wichtig, daß er nach Vendôme zu Dessaignes reiste. An der von diesem dargestellten künstlichen Asparaginsäure konnte er, wie er erwartete, feststellen, daß sie inaktiv ist[5]). Auch die Äpfelsäure, welche er aus derselben darstellte, zeigte dasselbe Verhalten, und so hat er dies als neue Beweise für obige Ansicht anführen können.

Über seine zahlreichen für die Kenntnis der asymmetrischen organischen Verbindungen grundlegenden Beobachtungen und seine theoretischen Schlußfolgerungen hat er in zwei interessanten und formvollendeten Vorträgen[6]): „Sur la Dissymétrie moléculaire des produits

[1]) C. r. **46**, 615 (1858).

[2]) C. r. **51**, 298 (1860).

[3]) Victor Dessaignes (1800—1885) hatte in Paris Medizin studiert und den Doktorgrad erworben; um aber Zeit für chemische Untersuchungen zu haben, nahm er in seiner Vaterstadt Vendôme die bescheidene Stelle eines städtischen Steuererhebers an. Er wurde Mitglied der Akademie, lehnte aber eine Berufung als Professor nach Lyon ab.

[4]) C. r. **30**, 324 (1850).

[5]) A. ch. [3] **34**, 30 (1852).

[6]) Leçons professées en 1860 à la Société chimique de Paris.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0178-6 DFG

organiques naturelles" berichtet und bei dieser Gelegenheit, seiner Zeit vorauseilend, sich über die Anordnung der Atome in diesen Verbindungen folgendermaßen ausgesprochen: „Nous savons en effet que les arrangements moléculaires de deux acides tartriques sont dissymétriques et de l'autre, qu'ils sont rigoureusement les mêmes, avec la seule difference d'offrir des dissymétries de sens opposé. Les atomes de l'acide droit sont ils groupés suivant les spires d'une hélix dextrorsum, ou placés aux sommets d'un tétraèdre irrégulier, ou suivant tel ou tel assemblage dissymétrique déterminée? Nous ne saurions répondre à ces questions. Mais ce qui ne peut être l'objet d'un doute, ce qu'il a groupement des atomes suivant un ordre dissymétrique à image non superposable. Ce qui n'est pas moins certain, c'est que les atomes de l'acide gauche réalisent précisément le groupement inversement dissymétrique de celui-ci."

Am Schluß dieser Vorlesungen hat Pasteur die kurz vorher gemachte Entdeckung, daß sich die beiden aktiven Weinsäuren in verschiedener Weise gegen Fermente verhalten, besprochen und auf die Wichtigkeit dieser Tatsache für die Physiologie hingewiesen: „Et ainsi se trouve introduite dans les considérations et les études physiologiques l'idée de l'influence de la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels, de ce grand caractère qui établit peut-être la seule ligne de démarcation bien tranchée que l'on puisse placer aujourdhui entre la chimie de la nature morte et de la nature vivante. C'est en effet la théorie de la dissymétrie moléculaire que nous venons d'établir, l'un des chapitres les plus élévés de la science, complètement imprévu, et qui ouvre à la physiologie des horizons tout nouveaux, éloignés mais certains."

Als Pasteur diese Vorlesungen gehalten hatte, war noch von keiner künstlich dargestellten Substanz beobachtet worden, daß sie optisch aktiv ist. So erschien die Ansicht, daß nur die lebende Zelle optisch aktive Substanz hervorbringen kann, vollkommen gerechtfertigt. Aber noch in demselben Jahre wurde die Synthese der Weinsäure aus Bernsteinsäure von Kekulé sowie von Perkin und Duppa entdeckt. Ersterer hatte auch beobachtet, daß die von ihm künstlich dargestellte Säure keine Einwirkung auf die Polarisationsebene ausübt. Für Pasteur war es in betreff seiner Ansicht wichtig zu wissen, ob jene Säure aus Traubensäure oder inaktiver Weinsäure besteht. Er konstatierte dann, daß in der synthetischen Säure, die er von den beiden englischen Chemikern erhalten hatte, Traubensäure enthalten ist; später fand er, daß auch inaktive Säure einen Bestandteil derselben bildet. Diese Entstehung der Traubensäure machte es also jetzt möglich, auch die beiden aktiven Weinsäuren künstlich im Laboratorium darzustellen. Pasteur warf daher die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0179-4 DFG

Frage auf, ob die zur Synthese benutzte, aus dem Pflanzenreich stammende Bernsteinsäure nicht inaktiv durch Kompensation sei[1]: „Il est raisonnable de se demander si l'acide succinique est réellement inactif par nature. Ne serait-ce pas, et notamment celui qui a servi à M. M. Perkin et Duppa, un inactif de compensation auquel on comprendra mieux sa transformation en acide paratartrique."

Diese Anschauungen scheinen längere Zeit ganz unbeachtet geblieben zu sein. Erst zwölf Jahre später wurde Jungfleisch durch dieselben veranlaßt, die Synthese der Traubensäure aus einer mittels Äthylenbromid dargestellten Bernsteinsäure zu wiederholen.[2]) Er erhielt auch hierbei Traubensäure und aus dieser ihre beiden Komponenten. So konnte die Ansicht von Biot und Pasteur nicht in der Form beibehalten werden, wie sie von diesen aufgestellt wurde. Dagegen hat Pasteur[3]) von neuem mit Recht darauf hingewiesen, daß ein wesentlicher Unterschied zwischen den Synthesen in den Pflanzen und denen im Laboratorium stattfindet. „Les végétaux produisent des substances dissymétriques simples à l'exclusion de leurs inverses, contrairement à ce qui a lieu dans les réactions dans nos laboratoires." Ferner hat er daraus geschlossen, „qu'il faut de toute necéssité que des actions dissymétriques président pendant la vie à l'élaboration des vrais principes immédiats naturels dissymétriques". Er nimmt daher an, daß die Traubensäure, wie alle künstlich dargestellten Verbindungen, nicht durch asymetrische Wirkungen (actions dissymétriques), sondern durch chemische Wirkungen (actions chimiques) gebildet wird.

Hieran anknüpfend entwickelte er folgende originelle und kühne Betrachtungen: „Quelle peut être la nature de ces actions dissymétriques? Je pense, quant à moi qu'elles sont de l'ordre cosmique. L'univers est un ensemble dissymétrique, et je suis persuadé que la vie, telle quelle se manifeste à nous, est fonction de la dissymétrie de l'univers ou des conséquences qu'elle entraine."

---

[1]) A. ch. [3] **61**, 484 (1861).
[2]) C. r. **76**, 286 (1873).
[3]) C. r. **78**, 1517 (1874).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0180-5 DFG