Sechster Abschnitt.

Dieser Abschnitt umfaßt wesentlich die Beschreibung der Arbeiten, die die Weiterentwicklung der Strukturtheorie gefördert haben, aber nur, soweit sie die Gruppe der Fettkörper betreffen. Von dem Jahre 1860 an kommen nach und nach die neueren Atomgewichte in Gebrauch. Die in folgenden Kapiteln enthaltenen Formeln beziehen sich daher auf O = 16, soweit nicht besonders darauf hingewiesen ist, daß denselben noch die Äquivalente O = 8 oder C = 6 zugrunde liegen. Eine Zeitlang war es gebräuchlich, um bequem unterscheiden zu können, ob die Verfasser ihren Veröffentlichungen die ältere oder neuere Schreibweise zugrunde legten, entsprechend einem Vorschlag von Williamson, für diejenigen Elemente, deren Atomgewichte doppelt so groß sind als die Gmelinschen Äquivalente, durchstrichene Symbole anzuwenden. Diesen Vorschlag hatte auch Kekulé in seinem Lehrbuch adoptiert. Da es sich aber nur um eine für die damalige Zeit zweckmäßige Schreibweise und nicht, wie bei den Formeln von Berzelius, um Doppelatome handelte, und da auch diese durchstrichenen Atomzeichen nach und nach wieder aus der chemischen Literatur verschwunden sind, so erschien es nicht nötig, sie bei der Wiedergabe der Formeln hier zu benutzen.

Die zum Teil gleichzeitig mit den in diesem Abschnitt erwähnten Abhandlungen, in den sechziger Jahren erschienenen Untersuchungen über aromatische Verbindungen bilden den Gegenstand des folgenden Abschnitts.

Zweiundvierzigstes Kapitel.

Die Entwicklung der Strukturtheorie und die Anwendung graphischer Formeln und Atommodelle.

Den Namen chemische Struktur hat Butlerow[1]) 1861 in einem Vortrag auf der Naturforscherversammlung in Speyer vorgeschlagen[2]), „um den chemischen Zusammenhang oder die Art und Weise der gegenseitigen Bindung der Atome in einem zusammen-

[1]) Alexander Butlerow (1826—1886) war in Tschistopol (Gouv. Kasan) geboren. Zuerst als Professor in Kasan und seit 1868 an der Universität Petersburg hat er viele tüchtige Chemiker ausgebildet. Er hat von Anfang an die Lehren der Strukturtheorie in konsequenter Weise vertreten und viele wertvolle Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Chemie ausgeführt.

[2]) Z. 4, 549 (1861).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0248-4 DFG

gesetzten Körper zu bezeichnen". Diese anfangs von verschiedenen Seiten angegriffene Benennung hat sich dauernd eingeführt und die Bildung der Worte Strukturformeln und Strukturtheorie veranlaßt. Am Schluß seines Vortrags sprach Butlerow sich dafür aus, „daß es Zeit wäre, die Idee der Atomigkeit und der chemischen Struktur in allen Fällen und ganz frei von der typischen Anschauung als Grundlage für die Betrachtung chemischer Konstitution anzuwenden und daß dieselbe ein Mittel der jetzigen unbehaglichen Lage der Chemie abzuhelfen, an die Hand zu geben scheint."

Obwohl Kekulé 1859 in seinem Lehrbuch mittels graphischer Formeln an einzelnen Beispielen die Atomverkettung veranschaulichte, hatte er sich bis 1864 noch wesentlich der typischen Schreibweise bedient und dabei vermieden, bis auf die Elemente zurückzugehen. Den Grund hierfür hat er in der in jenem Jahre erschienenen Lieferung angegeben[1]). „Wenn man, wie dies in neuerer Zeit vielfach versucht worden ist, die in den typischen Formeln angenommenen Radikale weiter auflösen will, so läßt sich bei konsequenter Durchführung keinerlei Grenze dieses Auflösens finden." In betreff der von ihm benutzten Formeln sagte er: „Sie leisten darauf Verzicht, die Verbindungsweise der Kohlenstoffatome selbst und der vollständig an sie gebundenen Atome anderer Elemente auszudrücken; und zwar, weil bei vollständigem Auflösen der Radikale so komplizierte Formeln erhalten werden, daß alle Übersichtlichkeit verlorengeht; und weil, anderseits, nur halbauflösende Formeln der Willkür allzuviel Spielraum lassen und trotzdem einer konsequenten Durchführung kaum fähig sind."

Auch die meisten der damals führenden Forscher benutzten am Anfang der sechziger Jahre noch die typische Schreibweise und waren in der Anwendung von Strukturformeln sehr zurückhaltend. Würtz sagte 1863 in betreff der Konstitution von Glykol- und Milchsäure[2]): „On pourrait essayer d'exprimer ces conditions par des formules rationelles ou par des représentations graphiques analogues à celles dont M. Kekulé s'est servi dans son remarquable Traité. Lorsqu'il s'agirait de combinaisons riches en carbone, ces formules deviendraient non seulement arbitraires, mais tellement compliquées, qu'elles seraient un embarras pour l'exposition et un défi pour la mémoire."

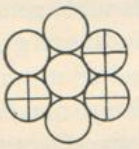
Vielleicht sind Kekulé und Würtz damals noch zu vorsichtig gewesen. Dagegen ist Loschmidt 1861 bei der Aufstellung von schematischen Formeln in vielen Fällen über das hinausgegangen, was sich aus den experimentellen Tatsachen herleiten ließ. Hierüber soll weiter unten berichtet werden.

[1]) Lehrbuch, 2. Band, S. 249 und 250 (1864).
[2]) A. ch. [3] **67**, 108 (1863).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0249-2 DFG

Die Anwendung von Strukturformeln hat sich erst allmählich entwickelt, nachdem neue Beobachtungen es möglich machten, auch für kompliziertere Körper bis auf die Elemente zurückzugehen. Einen Markstein in der Geschichte dieser Bestrebungen bildet Mitte der sechziger Jahre Kekulés Abhandlung über die Konstitution der aromatischen Verbindungen, in der er vollkommen aufgelöste Formeln seinen Betrachtungen zugrunde legte. Seit dieser Zeit wurde die Zahl der Chemiker, die sich der Strukturformeln bedienten, immer zahlreicher. Von hervorragenden Forschern, die auf dem Gebiet der organischen Chemie tätig waren, verhielten sich nur Kolbe und Berthelot scharf ablehnend.

Da zum Verständnis der neuen Ansichten sowie zu Demonstrationen sich die graphischen Formeln und namentlich Modelle als wichtige Hilfsmittel bewährt haben, so sollen deren Anwendung hier besprochen und auch einige Angaben aus älterer Zeit eingeschaltet werden. Zu Anfang des vorigen Jahrhunderts hatte Dalton, um seine Theorie verständlich zu machen, die Atome durch Kreise veranschaulicht. Thomson, welcher der erste war, dem jener Forscher Mitteilung über seine Theorie machte, hat in seiner History of Chemistry[1]) den Wert dieser bildlichen Darstellung hervorgehoben. „It was that happy idea of representing the atoms and constitution of bodies by symbols that gave M. Daltons opinion so much clearness.“ Obwohl jene Symbole durch die viel bequemere Formelsprache von Berzelius verdrängt wurden, so hat doch dieser Chemiker sie benutzt, um zu zeigen, daß Verbindungen bei der Zersetzung, je nach den Bedingungen, verschiedene Produkte liefern können, ohne daß man anzunehmen braucht, daß diese schon gesondert in denselben vorhanden waren. Es hat dies an dem Beispiel des Eisen- und des Manganoxyduloxyd veranschaulicht[2]):



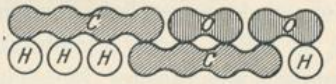
„Die drei mit + bezeichneten Kugeln bedeuten die Atome des Eisens, die vier weißen Kugeln die Atome des Sauerstoffs.“ Dieses Schema erkläre nach Berzelius, warum sich aus dem Manganoxyduloxyd sowohl Manganoxyd wie Mangandioxyd neben Manganoxydul bilden kann. Er fügte hinzu, „dasselbe gilt auch von dem Äther, ob er nämlich $= C^4H^{10} + O$ ist oder $C^4H^8 + H^2O$; von dem Chlorwasserstoffäther, ob er $C^4H^{10} + 2\,Cl$ oder $C^4H^8 + 2\,HCl$ ist usw.“

[1]) Bd. II, 291.
[2]) J. B. **15**, 249.

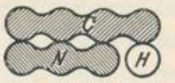
Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0250-4 DFG

Gaudin hat, worauf im vierundsechzigsten Kapitel zurückzukommen ist, als er 1833 den Versuch machte, die Lagerung der Atome im Raum zu ermitteln, seine Ideen sowohl durch graphische Figuren wie durch aus gefärbten Perlen bestehende Modelle veranschaulicht. Dann wurde von Gmelin bei Besprechung der Kerntheorie empfohlen, Kugeln von verschieden gefärbtem Wachs anzuwenden[1]), um jene Theorie besser zu verstehen.

Großen Nutzen und Anklang fanden aber erst schematische Formeln, nachdem sie Kekulé in der 1859 erschienenen ersten Lieferung seines Lehrbuchs anwandte[2]). Die Atome einwertiger Elemente veranschaulichte er durch Kreise, die der mehrwertigen durch zwei-, drei- oder viermal so große Figuren, wie folgende Formeln zeigen:



Essigsäure



Blausäure

Um Mißverständnisse zu verhüten, hielt es damals Kekulé für notwendig, darauf hinzuweisen, „daß die gezeichnete Größe der Atome nicht die wirklichen Größenverhältnisse, vielmehr die Basizität derselben, und die Stellung der einzelnen Atome in keiner Weise die relative Stellung im Raum ausdrücken soll". Sehr zweckmäßig für Demonstrationen erwiesen sich damals Modelle aus Holz, deren Form jenen Zeichnungen entsprach. Der Verfasser dieses Buchs lernte sie schätzen, als er 1865 in Baeyers Laboratorium mit der Anwendung derselben bekannt wurde.

Würtz in seinen Leçons de philosophie chimique und Naquet in dem Lehrbuch Principes de Chimie haben 1864 Kekulés Figuren, nur in der Zeichnung vereinfacht, adoptiert. Blomstrand hat von denselben in seinem 1869 erschienenen Buch „Die Chemie der Jetztzeit" einen ausgiebigen Gebrauch gemacht und auf S. 67 gesagt: „Schon durch die Einführung dieser graphischen Formelsprache hat Kekulé ohne Frage genug geleistet, um seine wissenschaftliche Ehre zu begründen, geschweige denn, um den hervorragenden Platz als Bannerträger der jüngeren Typentheorie unbestritten einzunehmen."

Loschmidts[3]) schon oben erwähnte Abhandlung[4]), „Konstitutionsformeln der organischen Chemie in graphischer Darstellung",

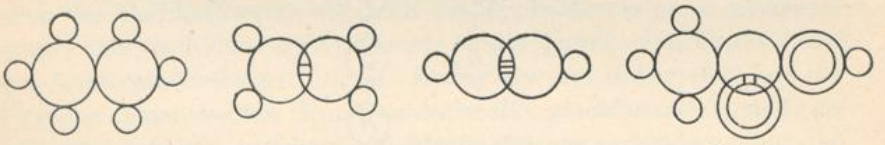
[1]) Handbuch, 4. Aufl., 4, 25 (1845).

[2]) Bd. I, 160, 164 und 165.

[3]) Josef Loschmidt (1821—1895), in der Nähe von Karlsbad als Sohn armer Landleute geboren, hatte in Wien nach schwerer Jugendzeit unter Meißner Chemie studiert, leitete dann einige Zeit eine Salpeterfabrik, wurde Hauslehrer und unterrichtete später an einer Schule in Wien. Während dieser Zeit verfaßte er die hier zu besprechende Abhandlung, dann beschäftigte er sich mit seinem späteren Lebensberuf, mit Physik. Nachdem er seine berühmte Abhandlung „Zur Größe der Luft-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0251-9 DFG

ist, als sie 1861 erschien, so gut wie unbeachtet geblieben. Erst ein halbes Jahrhundert später hat Anschütz auf diese schwierig zu erhaltende Broschüre aufmerksam gemacht, den wesentlichsten Inhalt veröffentlicht[1]) und sie dann in Ostwalds Klassikern (Nr. 190) vollständig herausgegeben. Loschmidt ist von der Vorstellung ausgegangen, daß die Atome dem Mittelpunkt von Kugeln entsprechen, „deren Halbmesser die Distanz bezeichnet, in welcher sich das Atom, wenn es eine chemische Verbindung eingegangen, von der Gleichgewichtssphäre jedes anderen Atoms, mit welchem es durch seine Atomkraft verknüpft ist, behauptet". Diese Sphären veranschaulicht Loschmidt in seinen schematischen Formeln durch Kreise. Wie folgende Beispiele zeigen, berühren sich diese bei Atomen, die in einfacher Bindung zueinander stehen, in einem Punkt, durchschneiden sich aber, wenn sie durch zwei oder drei Valenzen verbunden sind.



Äthan Äthylen Acetylen Essigsäure

Loschmidt hat seine Konstitutionsbetrachtungen mit großem Geschick und Fleiß über das ganze Gebiet der organischen Chemie ausgedehnt. Unter den 368 graphischen Formeln, die in seiner Schrift enthalten sind, haben sich ziemlich viele später als richtig erwiesen, obwohl damals häufig noch die experimentellen Beweise fehlten; bei anderen hat er sich geirrt.

Wie aus der chemischen Literatur hervorgeht, ist seine Abhandlung so gut wie unbeachtet geblieben, und hat daher auf die Entwicklung der organischen Chemie keinen Einfluß ausgeübt. Es beruht dies wohl zum Teil auf dem Umstand, daß der damals noch unbekannte und später nicht als Chemiker, sondern als Physiker berühmt gewordene Verfasser seine Broschüre nur im Selbstverlag herausgab und keine Untersuchungen zum Beweis seiner Schemata ausführte. Auch hat seine Abhandlung sicherlich auf diejenigen, in deren Hände sie damals gelangte, einen zu hypothetischen Eindruck gemacht. Da sie keine neue Tatsachen enthielt, wurde im Jahresbericht der Chemie nur das Erscheinen derselben angegeben. Folgender Satz[2]) aus Kekulés

moleküle" veröffentlicht hatte, wurde er an der Wiener Universität Privatdozent, 1868 außerordentlicher und 1872 ordentlicher Professor der Physik. Boltzmann hat ihm in seinen „Populären Schriften", Leipzig 1905, einen sehr anerkennenden Artikel gewidmet.

[4]) In einer Broschüre „Chemische Studien", Wien 1861, veröffentlicht.

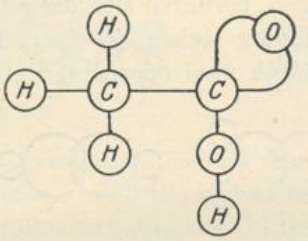
[1]) B. **45**, 539 (1912).

[2]) A. **137**, 134, Fußnote (1866).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0252-5 DFG

Abhandlung über die Konstitution der aromatischen Verbindung ist die einzige Erwähnung der Schemata von Loschmidt: „Ich habe dieselbe Form graphischer Formeln beibehalten, deren ich mich 1859 bediente. Diese Form ist mit kaum bemerkenswerten Veränderungen von Würtz angenommen worden; sie erscheint mir vor den neuerdings von Loschmidt und von Crum-Brown vorgeschlagenen gewisse Vorzüge darzubieten."

Crum-Brown hatte 1864 in einer Abhandlung[1]), „The Theorie of the Isomeric Compounds", die Atome durch Striche verbunden, deren Zahl der Wertigkeit entsprechen, wie folgende Formel für die Essigsäure zeigt:



Modelle, die aus Kugeln bestanden und die durch Metallstäbe sich verbinden ließen, wurden von A. W. Hofmann und anderen benutzt. Da bei diesen die Metallstäbe in einer Ebene lagen, so ermöglichten sie nicht, Acetylen und ebensowenig wie Kekulés ältere Modelle, ringförmige Verbindungen aufzubauen. Kekulé zeigte dann 1867, daß sich bei dem Kugelmodell diese Unvollkommenheit beseitigen läßt, wenn man[2]), „die vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs statt sie in eine Ebene zu legen, in der Richtung hexaedrischer Achsen so von der Atomkugel auslaufen läßt, daß sie in Tetraederebenen endigen. Dabei werden die Längen der Drähte, welche die Verwandtschaftseinheiten ausdrücken, ebenfalls so gewählt, daß die Abstände der Ecken gleich groß sind. Eine einfache Vorrichtung macht es möglich, die Drähte je nach Bedürfnis gradlinig oder in jedem beliebigen Winkel zu verbinden. Ein derartiges Modell leistet, wie mir scheint, alles, was ein Modell zu leisten imstande ist."

Es leistete aber noch mehr, als Kekulé damals annahm; es erfüllte auch später die Möglichkeit, stereochemische Betrachtungen zu veranschaulichen. Für die Wiedergabe durch Schrift und Druck waren aber die verschiedenen schematischen Figuren wenig bequem und auch bei komplizierten Verbindungen unübersichtlich. Es ge-

[1]) Trans. soc. of Edinburgh **23**, III, 707 (1864).
[2]) Z. **10**, 217 (1867).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0253-1
DFG

langte daher die oben erwähnte Schreibweise von Couper mit der Zeit immer häufiger zur Anwendung. Nachdem die Strukturformeln allgemein angenommen und leicht verständlich waren, konnte auch dieselbe durch teilweises oder vollständiges Weglassen der Striche noch vereinfacht werden.

Dreiundvierzigstes Kapitel.

Die Gleichwertigkeit der Kohlenstoffvalenzen und die Theorie von der wechselnden Valenz.

Als die Chemiker mit dem Ausbau der Strukturtheorie beschäftigt waren, tauchte auch die Frage auf, ob die vier Valenzen des Kohlenstoffs gleichwertig sind. Die Annahme, daß es zwei isomere Kohlenwasserstoffe C_2H_6 und zwei Verbindungen CH_3Cl gibt, erschien sowohl nach der Radikaltheorie wie nach der Typentheorie ganz erklärlich, mußte aber nach der Strukturtheorie zu der Ansicht von Ungleichheit der Kohlenstoffvalenzen führen. Butlerow hat daher 1862 aus der Existenz jener beiden Kohlenwasserstoffe geschlossen[1]), „daß die Affinitätseinheiten, welche die Kohlenstoffatome verbinden, nicht dieselben in beiden Fällen sind". In seiner Broschüre, „die modernen Theorien der Chemie," sagte L. Meyer[2]) 1864: „Nach den Untersuchungen von Baeyer gibt es zwei in ihren Eigenschaften verschiedene, also nur isomere und nicht identische Verbindungen der Formel CH_3Cl. Die Verschiedenheit kann nur daher rühren, daß es nicht gleichgültig ist, welche der vier Affinitäten des Kohlenstoffs durch Chlor, welche durch Wasserstoff gesättigt wird." Die Verschiedenheit von Äthylwasserstoff und Dimethyl erklärte er genau wie Butlerow.

Hätten spätere Untersuchungen die Tatsachen, auf denen diese Folgerungen beruhen, bestätigt, so wäre das Studium der Isomerie viel komplizierter geworden. Es ist das große Verdienst von Schorlemmer, die Versuche Franklands über das Verhalten jener beiden Kohlenwasserstoffe gegen Chlor wiederholt und 1864 nachgewiesen zu haben[3]), daß Äthylwasserstoff und Dimethyl identisch sind.

[1]) Z. **5**, 298 (1862).

[2]) Lothar Meyer (1830—1895), in Varel (Oldenburg) geboren, studierte in Zürich Medizin und arbeitete dann bei Bunsen über die Gase des Blutes. Um seine naturwissenschaftlichen Studien zu vervollkommnen, hörte er in Königsberg Neumanns Vorlesung über theoretische Physik. Er habilitierte sich 1859 in Breslau, wurde 1866 Professor der Chemie an der Forstakademie in Eberswalde, 1868 an dem Polytechnikum in Karlsruhe, 1876 an der Universität Tübingen. Wenn auch seine Forschertätigkeit wesentlich das Gebiet der physikalischen Chemie betrifft, so haben seine Arbeiten und die oben erwähnte Schrift auch einen fördernden Einfluß auf die organische Chemie ausgeübt. Nekrolog in B. **28**, 4, 1109.

[3]) A. **131**, 76 und **132**, 234 (1864).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0254-7 DFG

L. Meyer[1]) hat dann unter Bezugnahme auf seine frühere Schlußfolgerung 1866 gesagt: „Seit aber Schorlemmer erwiesen, daß die bisher angenommenen Unterschiede zwischen Äthylwasserstoff und Methyl (oder Dimethyl) nicht bestehen, ist auch die Identität von Chlormethyl und einfach gechlortem Grubengas nicht mehr zweifelhaft, welche durch die Versuche Berthelots noch nicht völlig erwiesen schien. Damit sind aber alle jene Beobachtungen als irrig erkannt, und die Annahme der Verschiedenheit unter den Affinitäten des Kohlenstoffatoms erscheint überflüssig." Seit dieser Zeit ist keine richtig beobachtete Tatsache aufgefunden worden, welche dieses Urteil umstoßen konnte.

Schorlemmer[2]) hat bei seiner Untersuchung nachgewiesen, daß auch andere der früher als Alkoholradikale in freiem Zustand bezeichneten Kohlenwasserstoffe sich gegen Chlor wie Dimethyl verhalten und mit Recht auf die Bedeutung dieser Resultate für die Synthese hingewiesen[3]): „So ist durch diese Bildung von Chloräthyl aus Methyl (d. h. Dimethyl) der Weg gebahnt, aus dem einfachsten Kohlenwasserstoffe, dem Sumpfgase, nicht nur die ganze Reihe seiner Homologen aufzubauen, sondern auch, da dieselben den Ausgangspunkt bilden können für die große Gruppe der Kohlenstoffverbindungen, in welchen man die Kohlenstoffatome in einfachster Form aneinander angelagert anzunehmen hat und welche Kekulé mit dem Namen der Fettkörper bezeichnet, die Möglichkeit gegeben, diese wichtige Gruppe durch sehr einfache Synthesen aus den Grundstoffen darzustellen."

Im Anschluß an die Arbeiten aus den fünfziger Jahren wurde in dem folgenden Jahrzehnt die Frage, ob konstante oder wechselnde Valenz anzunehmen ist, von neuem diskutiert. Wie im einunddreißigsten Kapitel schon angegeben, hatte Frankland 1852 die Ansicht aufgestellt, daß die Atome der Stickstoffgruppe sich sowohl mit drei wie mit fünf Äquivalenten verbinden können.

Gerhardt hat hiermit übereinstimmend in seinem Traité[4]) den Stickstoff im Ammoniak, im freien Stickstoff, im Salpetrigsäureanhydrid usw. als „Radical azote N, équivalent de H^3" und den in der Salpetersäure und den Verbindungen von Teträthylammonium als „Radical nitricum équivalent de H^5" bezeichnet. Ebenso spricht

[1]) A. **139**, 283 (1866).

[2]) Carl Schorlemmer (1834—1892), zu Darmstadt geboren, war anfangs Apotheker, widmete sich dann der Chemie und wurde 1859 Assistent von Roscoe in Manchester und 1874 daselbst Professor der Chemie am Owens College. Mit Roscoe zusammen veröffentlichte er ein vortreffliches Lehrbuch der Chemie. Einen sehr schönen Nachruf hat Spiegel auf ihn verfaßt. B. **25** c, 1107.

[3]) A. **131**, 79 (1864).

[4]) Vol. **4**, 595, 601 und 607 (1854).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0255-2 DFG

er von dem dreiatomigen Arsenik als arséniosum und dem fünfatomigen als arsénicum.

Weiteres wichtiges Material zugunsten der wechselnden Valenz hat Baeyer[1]) in seiner schönen Untersuchung über organische Arsenikverbindungen geliefert. Er zeigte, daß das Kakodyl sich nicht nur mit einem sondern auch mit drei Atomen Chlor verbinden kann. Aus dem Trichlorid gelangte er durch Abspalten von Chlormethyl zu dem Dichlorid des Arsenmonomethyls, welches den Ausgangspunkt für die Monomethylverbindungen des Arseniks bildet. Baeyer hat die Frage nach der Valenz nicht diskutiert, aber folgende Tabelle aufgestellt, die der Ansicht entspricht, daß das Arsenik in der ersten Reihe als fünfwertiges in der zweiten als dreiwertiges Element funktioniert:

$AsCH_3CH_3CH_3CH_3Cl$	
$AsCH_3CH_3CH_3ClCl$	$AsCH_3CH_3CH_3$
$AsCH_3CH_3ClClCl$	$AsCH_3CH_3Cl$
$AsCH_3ClClClCl$	$AsCH_3ClCl$
	$AsClClCl$.

Kekulé nahm dagegen an, daß die Elemente der Stickstoffgruppe ausschließlich dreiwertig sind[2]). „Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut sind dreiatomig; ihre einfachsten Verbindungen besitzen die allgemeine Formel $R''' \cdot 3\,R'$, worin R' ein einatomiges Element oder auch ein einatomiges Radikal sein kann. Diese einfachsten Verbindungen besitzen die Eigenschaft, sich durch molekulare Aneinanderlagerung noch mit zwei einatomigen Elementen vereinigen zu können zu Verbindungen von der Formel $R''' \cdot 3\,R' + 2\,R'$. Die so erzeugten Verbindungen sind nur in festem oder flüssigem Zustand beständig; beim Übergang in den gasförmigen Zustand zerfallen die aneinander gelagerten Moleküle zu zwei getrennten Molekülen.“ Für Salmiak und Phosphoroxychlorid gab er folgende Schemata:

Couper hatte dagegen denselben Standpunkt wie Frankland eingenommen. „Des raisons entièrement semblables à celles qui me font admettre 4 pour limite du pouvoir de combinaison du carbone, me conduisent à assigner 5 comme limite de combinaison à l'azote. Le premier degré de combinaison se rencontre dans l'ammoniaque. Le second qui est égal à 5, se trouve entre autre dans le chlorure d'ammonium etc.“

[1]) A. **107**, 257 (1858).
[2]) Lehrbuch I, 443.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0256-8 DFG

Naquet[1]) hat 1864 in einer Notiz, Sur l'atomicité de l'oxygène du soufre, du sélénium et du tellure, in betreff der Frage, ob diesen Elementen eine einzige oder mehrere Wertigkeiten zukommen, folgendermaßen sich ausgesprochen[2]): „Cette question me paraît être plutôt dans les mots que dans les faits. Si par atomicité on entend seulement la valeur de substitution d'un corps, sans tenir compte de la saturation des composés qu'il forme, il est certain que les corps ont plusieures atomicités; si au contraire, on appelle atomicité d'un corps sa capacité de saturation maxima, il est non moins incontestable que l'atomicité des corps est invariable." Ausgehend von der Tatsache, daß Schwefel, Selen und Tellur in den meisten Verbindungen mit zwei Atomen einwertiger Elemente oder Radikale verbunden sind, aber auch Verbindungen wie SCl_4, $SeCl_4$ und $TeCl_4$ liefern, sagte er von diesen drei Elementen: „Il est donc nécessaire de dire, ou que ces corps peuvent être alternativement bi- et tétratomiques, ou qu'ils sont tétratomiques, selon que l'on admet pour le mot atomicité l'une ou l'autre des deux définitions qui précèdent."

Naquet besprach dann die Frage, ob auch der Sauerstoff vieratomig sei: „La question est délicate: en effet, si l'on se reporte aux nombreuses analogies qui rapprochent l'oxygène du soufre, on est tenté de la résoudre affirmativement; mais d'un autre côté, l'oxygène n'entre comme tétratomique dans aucune combinaison connue, ce qui tendrait à faire rejeter l'hypothèse de sa tétratomicité." Er bevorzugt aber doch die Ansicht, daß die Maximalvalenz des Sauerstoffs gleich vier sei. Diese Publikation veranlaßte Kekulé, seinen Standpunkt zu verteidigen[3]). „La théorie de l'atomicité est donc une modification que j'ai cru pouvoir apporter à la théorie de Dalton et l'on comprend ainsi que, dans ma manière de voir, l'atomicité est une propriété fondamentale de l'atome, propriété qui doit être constante et invariable comme le poids de l'atome même." Er machte dann auch in dieser Veröffentlichung einen Unterschied zwischen combinaisons atomiques und combinaisons moléculaires. In einer Antwort spricht sich Naquet[4]) dafür aus, daß die Eigenschaft einer Verbindung sich unzersetzt zu verflüchtigen oder beim Erhitzen zu

[1]) Alfred Naquet (1834—1916) wurde 1863 Professeur agrégé an der medizinischen Fakultät in Paris, bald darauf Professor am technischen Institut in Palermo, wo er seine 1864 erschienenen Principes de Chimie, das erste Lehrbuch nach den neuen Ansichten in französischer Sprache, verfaßte. Nach Paris zurückgekehrt wurden ihm an der Faculté de Médicine die Vorlesungen über organische Chemie übertragen. Da er diese Stellung 1869 infolge seiner politischen Reden verlor, befaßte er sich mit Journalistik und wurde 1871 zum Deputierten gewählt. Er widmete sich jetzt ganz der Politik.

[2]) C. r. **58**, 381 (1864).

[3]) C. r. **58**, 510 (1864).

[4]) C. r. **58**, 675 (1864).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0257-4 DFG

zerfallen, es nicht erlaube, zwischen diesen beiden Arten von Verbindungen zu entscheiden. „La propriété qui caractérise les combinaisons atomiques, c'est qu'elles peuvent entrer en réaction et faire double décomposition avec d'autres corps, tandis que les combinaisons moléculaires ne réagissent que par les composés atomiques dont elles sont formées."

In einer auf Kolbes Veranlassung unternommenen Arbeit gelangte v. Oefelé zu einem wichtigen experimentellen Beweis[1]), daß es organische Verbindungen gibt, in denen der Schwefel vierwertig ist. Durch direkte Vereinigung von Schwefeläthyl und Jodäthyl erhielt er eine krystallinische Verbindung, die er als Triäthylsulfinjodid bezeichnete und aus der er durch Silberoxyd eine stark basische Verbindung das Triäthylsulfinoxydhydrat erhielt. Kolbe[2]) nahm an, daß in diesen Verbindungen das Doppelatom $S_2 = 32$ vierwertig sei. Auch sprach er sich dafür aus, daß dieses Doppelatom sechsatomig auftreten kann. Diese Ansicht, aber für $S = 32$, hat Blomstrand in seinem 1869 erschienenen Buch, „Die Chemie der Jetztzeit", weiter entwickelt und für Schwefelsäure die Formel $HO \cdot \overset{VI}{S}O_2 \cdot OH$ und für die Sulfonsäuren $R \cdot \overset{VI}{S}O_2 \cdot OH$ aufgestellt.

Ob der Kohlenstoff, abgesehen vom Kohlenoxyd, in allen seinen Verbindungen immer nur als vierwertiges Element funktioniert, ist eine Frage, die mit der Beurteilung der Konstitution der ungesättigten Substanzen zusammenhängt und die daher erst im fünfundvierzigsten Kapitel besprochen wird.

Vierundvierzigstes Kapitel.

Die Konstitution der gesättigten Verbindungen.

In seinem Lehrbuch ist Kekulé von einer Einteilung ausgegangen, bei der „alle die Substanzen, in welchen man die Kohlenstoffatome als in einfachster Weise aneinander gelagert annehmen kann", der ersten Klasse und die wasserstoffärmeren der zweiten Klasse angehören. Später wurden diese Verbindungen meist als gesättigte und ungesättigte bezeichnet. Um für die Kohlenwasserstoffe eine einfache Nomenklatur zu haben, schlug A. W. Hofmann[3]) vor, für die gesättigten zur Namenbildung die Endsilbe „an", für die ungesättigten die Endungen „en", „in" usw. zu benutzen. Für die drei ersten Glieder der Grubengasreihe wählte er die Namen Methan, Äthan und Propan, für die folgenden Quartan, Pentan, Hexan usw. Diese Vorschläge

[1]) A. **132**, 86 (1864).
[2]) Lehrbuch II, 870 (1864).
[3]) Berl. Acad. Ber. 1865, S. 649 und Z. **9**, 161.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0258-0 DFG

haben sich rasch eingebürgert, doch wurde an Stelle von Quartan der Name Butan bevorzugt.

Für die Methan- und die Äthanderivate konnten schon bei Beginn der sechziger Jahre Strukturformeln aufgestellt werden, für die meisten Propanabkömmlinge genügten aber die ermittelten Tatsachen noch nicht. Es war noch unmöglich, anzugeben, welche der beiden für Propylalkohol theoretisch möglichen Formeln dem Chancelschen Alkohol aus den Weintrebern oder dem aus Propylen erhaltenen entspricht. Grundlegend für die Ermittlung der Konstitution derselben wurde im Jahre 1862 Friedels[1]) Beobachtung, daß Aceton durch Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser in einen Alkohol C_3H_8O verwandelt wird, von dem er es in seiner ersten Publikation[2]) noch unentschieden ließ, ob er als normaler Propylalkohol anzusehen sei. Kolbe[3]) machte dann, entsprechend seiner Prognose, sofort darauf aufmerksam, daß der aus Aceton erhaltene Alkohol vermutlich als „einfach methylierter Äthylalkohol anzusehen ist und bei der Oxydation Aceton liefern werde". Friedel hat dann durch den Versuch die Richtigkeit dieser Voraussetzung bestätigt. Im Anschluß an dieses Ergebnis teilte Berthelot mit, daß der von ihm aus Propylen dargestellte Propylalkohol sich gleichfalls durch Oxydation in Aceton verwandelt. So klärte es sich auch auf, weshalb er einen wesentlich niedrigeren Siedepunkt fand, wie ihn Chancel für den Propylalkohol aus Tresterbranntwein erhalten hatte. Von letzterem Chemiker wurde dann nachgewiesen[4]), daß der von ihm entdeckte Alkohol durch Oxydation einen Aldehyd C_3H_6O und Propionsäure liefert.

Als weiteres Ergebnis aus der Entdeckung des Isopropylalkohols ergab sich die Aufklärung der Konstitution des Propyljodids, welches Erlenmeyer 1862 aus Glycerin erhalten hatte und von dem er jetzt nachwies, daß es sich in den Propylalkohol aus Aceton überführen läßt[5]). In dieser Mitteilung gelangte Erlenmeyer[6]) auch zur Aufstellung folgender Formel für Glycerin:

[1]) Charles Friedel (1832—1890) war zu Straßburg geboren und hörte in seiner Vaterstadt die Vorlesungen von Pasteur. Er beschäftigte sich dann in Paris bei seinem Großvater Duvernoy mit Mineralogie und arbeitete in dem Laboratorium von Würtz. Von 1856—1870 bekleidete er die Stelle eines Konservators der Mineraliensammlung an den Ecoles des Mines und 1876 wurde er Professor der Mineralogie an der Sorbonne. Doch war auch während dieser Zeit die organische Chemie sein eigentliches Arbeitsgebiet. 1884 wurde er Nachfolger von Würtz an der Sorbonne. Ladenburg hat den Nachruf auf ihn verfaßt B. **32**, 3721.

[2]) C. r. **55**, 53 (1862).

[3]) Z. **5**, 687 (1862).

[4]) C. r. **68**, 659 (1869).

[5]) Z. **7**, 642 (1864).

[6]) Emil Erlenmeyer (1825—1909) war in Wahren bei Wiesbaden geboren, hatte in Gießen studiert und sich dann als Apotheker etabliert, diesen Beruf aber

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0259-8 DFG

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH\,, \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{array}$$

die schon damals als sehr wahrscheinlich schien, aber erst endgültig bewiesen wurde, nachdem aus dem Glycerin die β-Jodpropionsäure erhalten und diese in β-Oxypropionsäure übergeführt war.

Dem Anfang der sechziger Jahre gehören auch die ersten Versuche an, die Natur der von Berzelius 1806 im Muskelfleisch entdeckten Säure, die von diesem Chemiker als identisch mit Milchsäure angesehen wurde, aufzuklären. Liebig, der 1847 bei seinen Untersuchungen der Fleischflüssigkeit das Vorkommen derselben bestätigte, fand aber bei der Analyse des Kalksalzes einen anderen Krystallwassergehalt, als den von Engelhardt kurze Zeit vorher für das Calciumsalz der gewöhnlichen Milchsäure angegebenen. Hierdurch wurde nun Engelhardt veranlaßt, vergleichende Versuche mit beiden Säuren anzustellen. Aus denselben ergab sich, daß die Fleischmilchsäure von der Gärungsmilchsäure verschieden ist.

Wislicenus[1]), der sich seit 1862 wiederholt mit Studien der Milchsäure beschäftigt hatte, versuchte auf synthetischem Wege die Konstitution der Fleischmilchsäure zu ermitteln[2]). Durch Ersatz des Chlors im Glycolchlorhydrin durch Cyan und nachheriges Verseifen erhielt er, wenn auch nur mit geringer Ausbeute, eine Säure, deren Zinksalz dem der Fleischmilchsäure entsprach, und die er als Äthylenmilchsäure bezeichnete. Die gewöhnliche Milchsäure, die er jetzt direkt aus Aldehyd, ohne den Umweg über Alanin, dargestellt hatte, nannte er zur Unterscheidung von der Fleischmilchsäure Äthylidenmilchsäure. Die Isomerie beider Säuren erklärte er durch die

1855 aufgegeben. Er zog nach Heidelberg, wo er gleichzeitig mit Baeyer zu den ersten Zuhörern Kekulés gehörte. 1857 habilitierte er sich daselbst und unterrichtete in einem Privatlaboratorium. 1868 wurde er als Professor an die neuerrichtete Polytechnische Schule in München berufen. 1883 trat er in den Ruhestand und zog nach Frankfurt a. M. Später lebte er in Aschaffenburg. Mit Butlerow gehört er zu den ersten, die sich am Ausbau der Strukturtheorie mit Erfolg beteiligten. M. Conrad hat den Nekrolog auf ihn verfaßt. B. **43**, 3645.

[1]) Johannes Wislicenus (1835—1902), in Klein-Eichstedt (Kreis Merseburg) geboren, hatte seine Studien bei Heintz begonnen, mußte aber, da er seinem Vater, der 1853 seiner freireligiösen Schriften wegen nach Amerika flüchtete, nachfolgte, sie nach dem ersten Semester unterbrechen. Nach drei Jahren nach Europa zurückgekehrt, vollendete er seine Studien in Zürich und Halle. Er habilitierte sich dann an der Züricher Universität, wurde an derselben und später am Eidgenössischen Polytechnikum Professor. 1872 wurde er nach Würzburg und 1885 nach Leipzig berufen. Wislicenus gehörte zu den ersten Chemikern, die sofort van t'Hoffs Chimie dans l'espace richtig einschätzten und deren Erscheinen freudig begrüßten. Eine ausführliche Würdigung seiner Persönlichkeit und seiner Leistungen hat E. Beckmann veröffentlicht B. **37**, 4861.

[2]) A. **128**, 1 (1863).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0260-9 DFG

Annahme zweier isomerer Radikale Äthylen und Äthyliden, ohne aber diese Isomerie durch ganz aufgelöste Formeln zu veranschaulichen. Den Namen Äthyliden hatte Lieben für die im Aldehyd mit Sauerstoff verbundene Atomgruppe vorgeschlagen[1]).

Um die Richtigkeit obiger Ansicht zu prüfen, unternahm, auf Veranlassung von Wislicenus, Dossios eine Untersuchung der Oxydation der Fleischmilchsäure, und da er glaubte, hierbei Malonsäure erhalten zu haben[2]), so stellte er für die beiden Milchsäuren folgende Strukturformeln auf:

$$\begin{cases} CH_2(OH) \\ CH_2 \\ CO(OH) \end{cases} \qquad \begin{cases} CH_3 \\ CH(OH) \\ CO(OH) \end{cases}$$

Fleischmilchsäure Milchsäure

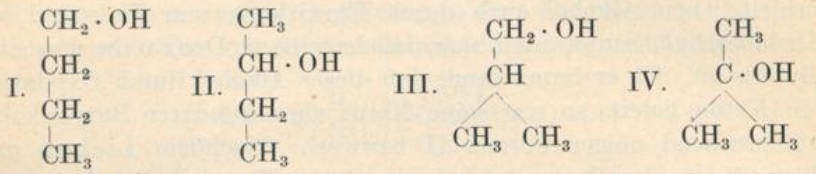
Dieselben wurden auch allgemein als richtig angesehen, bis Erlenmeyer fünf Jahre später mitteilte[3]), daß es ihm bei genauem Befolgen der Angaben von Dossios nicht gelungen sei, Malonsäure unter den Oxydationsprodukten der Fleischmilchsäure nachzuweisen. Wislicenus, der daher seine Untersuchung wieder aufnahm, kam alsdann zu dem Resultat, daß dem ganzen Verhalten nach für Fleischmilchsäure dieselbe Konstitutionsformel anzunehmen sei wie für die gewöhnliche Milchsäure, und zog daraus die Folgerung[4]), „daß die Verschiedenheit ihren Grund nur in einer verschiedenartigen räumlichen Lagerung der in gleichbleibender Reihenfolge mit einander verbundenen Atome habe". Welche Bedeutung dieser Ausspruch später für die Aufstellung der Lehre von der Stereochemie erlangte, ist im vierundsechzigsten Kapitel zu besprechen. Auch machte schon damals Wislicenus die Beobachtung, daß die Fleischmilchsäure optisch aktiv ist, während dies bei der gewöhnlichen Milchsäure und der von Beilstein entdeckten Hydracrylsäure (β-Oxypropionsäure) nicht der Fall ist.

Die Ermittlung der Struktur der wichtigsten Butanderivate beruht wesentlich auf synthetischen Versuchen. Von den beiden theoretisch möglichen Kohlenwasserstoffen C_4H_{10} war aus früherer Zeit nur das Diäthyl bekannt, für welches Schorlemmer zuerst nachwies[5]), daß es in die Grubengasreihe gehört, und der Bildung nach zu den Kohlenwasserstoffen, die als normale bezeichnet werden. Wenn es auch schon möglich war, für Bernsteinsäure und für Äpfelsäure Strukturformeln herzuleiten, so war dies erst für die meisten Butylderivate im Laufe der sechziger Jahre möglich.

[1]) C. r. **46**, 662 (1858).
[2]) Z. **9**, 449 (1866).
[3]) A. **158**, 262 (1871).
[4]) A. **167**, 343 (1873).
[5]) Siehe S. 239.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0261-5 DFG

Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Zinkmethyl hatte Butlerow[1]) 1864 den ersten tertiären Alkohol, das Trimethylcarbinol, entdeckt, dessen Konstitution also der vierten von den Formeln, die jetzt dieser Chemiker für die vier der Theorie entsprechenden Butylalkohole aufstellte, entspricht. Er schrieb sie noch typisch, doch stimmen sie genau mit den folgenden übersichtlicheren Formeln überein.



Für den im Fuselöl enthaltenen Butylalkohol wurde die Frage, ob er nach I oder III konstituiert, auch auf synthetischem Wege gelöst, und zwar durch die Entdeckung der Isobuttersäure. Markownikow[2]) zeigte 1866, daß das aus Isopropyljodid erhaltene Propylcyanid eine Säure liefert, die sich durch Siedepunkt und vor allem durch die Löslichkeit des Kalksalzes von der Gärungsbuttersäure unterscheidet. Er nannte sie daher Isobuttersäure und stellte für sie die Formel $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH \cdot CO_2H$ auf[3]). Chevreul hatte schon für die Buttersäure aus Butter als besonders charakteristisch angegeben, daß eine kalt gesättigte, wässerige Lösung des Kalksalzes beim Erwärmen in einer zugeschmolzenen Röhre vollständig erstarrt. Für die durch Gärung erhaltene Buttersäure hatten Pelouze und Gélis das gleiche Verhalten beobachtet. Das Calciumsalz der Isobuttersäure löst sich dagegen, wie Markownikow fand, in heißem Wasser leichter wie in kaltem. So war ein Mittel gegeben, beide Säuren leicht voneinander zu unterscheiden. Da jetzt Erlenmeyer nachwies[4]), daß der im Fuselöl vorkommende Butylalkohol bei der Oxydation Isobuttersäure liefert, so ergab sich für diesen die Formel III. Es gehören daher alle in älterer Zeit beschriebenen Butylverbindungen der Isoreihe an. Indem Erlenmeyer gleichzeitig fand, daß sich mittels Isobutyljodid dieselbe Valeriansäure erhalten läßt, die aus Amylalkohol entsteht, so ergab sich auch für diesen Bestandteil

[1]) Z. **7**, 385 (1864).

[2]) Wladimir Markownikow (1838—1904), in der Nähe von Nischni-Novgorod geboren, hat in Kasan unter Butlerow studiert, dann in den Laboratorien von Erlenmeyer, Baeyer und Kolbe gearbeitet. Zuerst Dozent in Kasan, wurde er 1871 nach Odessa und 1873 nach Moskau als Professor berufen. 1898 wurde er durch ein Dekret der Regierung in den Ruhestand versetzt, doch behielt er sein Privatlaboratorium im chemischen Institut der Universität. Die Veranlassung war politischer Natur, wie in dem von Decker verfaßten Nekrolog (B. **38**, 4249) angegeben ist.

[3]) A. **138**, 361 (1866).

[4]) A. Suppl. **5**, 337 (1867).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0262-1 DFG

des Fuselöls, daß er sich nicht von einem normalen Kohlenwasserstoff, sondern von dem Dimethyläthylmethan ableitet.

Aus dem Erythrit hatte de Luynes 1864 einen neuen Alkohol $C_4H_{10}O$ erhalten und als hydrate de butylène beschrieben. Lieben[1]), der in den sechziger Jahren Untersuchungen über den synthetischen Aufbau von Alkoholen der Fettreihe in Angriff genommen hatte[2]), erhielt jenen Alkohol auch durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Dichloräthyläther; so ergab sich, daß derselbe ein Derivat des normalen Butans ist. Da er ferner fand, daß dieser Alkohol durch Oxydation ein Keton liefert, so war seine Natur als sekundärer Butylalkohol entsprechend obiger Formel II bewiesen Nachdem Lieben und Rossi[3]) aus der Buttersäure den normalen Butylalkohol dargestellt hatten, waren alle vier Atome Kohlenstoff enthaltende Alkohole bekannt und ihre Konstitution ermittelt.

Für die Weinsäure hatte sich aus der Reduktion und den früher erwähnten Synthesen ergeben, daß sie als eine Dioxybernsteinsäure anzusehen ist. Noch blieb aber zu entscheiden, ob die zwei Hydroxyle in dem einen Methylen oder in den beiden enthalten sind. Dieses Problem wurde durch eine neue Synthese gelöst. Strecker erhielt 1868 durch Kochen einer wässerigen Lösung von Glyoxal mit Blausäure und etwas Salzsäure eine Säure, die mit der von Kekulé aus Dibrombernsteinsäure erhaltenen Weinsäure identisch ist[4]); worauf er angab: „Durch diese Bildungsweise ist die Konstitution dieser Modifikation der Weinsäure entschieden:

$$\begin{array}{c} CO \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CO \cdot OH \end{array}$$

und es ist wohl ohne Zweifel auch für die übrigen Modifikationen eine analoge Konstitution anzunehmen.“ So war also schon fünf Jahre früher wie für Milchsäure und Fleischmilchsäure die Ansicht ausgesprochen worden, daß es mehrere Modifikationen einer Verbindung geben kann, denen ein und dieselbe Strukturformel zukommt, freilich

[1]) Adolf Lieben (1836—1914), zu Wien geboren, hatte zuerst in seiner Vaterstadt, dann in Heidelberg und Paris studiert. Nach kurzer Tätigkeit in Kuhlmanns Fabrik in Lille kehrte er nach Paris zurück und arbeitete in dem Laboratorium von Würtz. 1863 wurde er an die Universität in Palermo, dann nach Turin und später nach Prag berufen. Von 1875—1906 wirkte er als Professor der Chemie an der Universität Wien. In der zu seinem Doktorjubiläum 1906 erschienenen Festschrift ist eine von ihm selbst verfaßte Schilderung seiner Jugend- und Wanderjahre enthalten. Nachruf auf ihn B. **49**, 835.

[2]) A. **141**, 236 (1867).

[3]) C. r. **68**, 1561 (1869).

[4]) Z. **11**, 216 (1868).

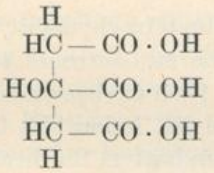
Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0263-7 DFG

ohne einen Hinweis, daß dies auf räumlicher Lagerung beruhe. Pasteurs Ansichten über die asymmetrische Gruppierung der Atome in den optisch-aktiven Substanzen wurden bei Isomeriefragen noch nicht in Betracht gezogen.

Auch die Konstitution der dritten von Scheele entdeckten Fruchtsäuren wurde in den sechziger Jahren ermittelt. Daß die Citronensäure zu den Oxysäuren gehört, hat zuerst Kolbe anangenommen. Die von diesem Chemiker aufgestellte Formel

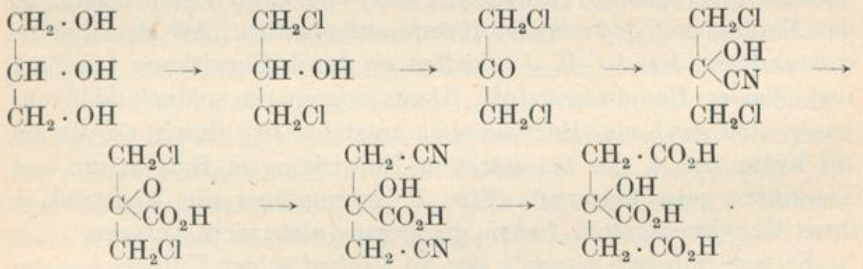
$$3\ HO \cdot C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix} \right] O_3\ (C = 6)$$

konnte dann weiter aufgelöst werden, nachdem Dessaignes 1862 die Aconitsäure in eine Säure überführte, die sich als identisch mit der von Simpson 1863 aus Tribromhydrin erhaltenen Carballylsäure erwies[1]). Dadurch war erkannt, von welchem Kohlenstoffskelett sich die Citronensäure ableitet. Da nun unter den Zersetzungsprodukten dieser Säure Aceton auftritt, so konnte, wie es von Salet[2]) geschah, die vollkommen aufgelöste Formel



gegeben werden.

Gestützt auf dieselbe ist es dann im Jahre 1880 Grimaux und Adam[3]) gelungen, die Citronensäure durch eine größere Zahl von Umwandlungen aus dem Glycerin zu erhalten:



In betreff dieser künstlichen Darstellung der Citronensäure sagten die beiden Chemiker: „La synthèse a pu être ainsi réalisée grâce à la connaissance exacte de sa constitution par les recherches analytiques."

[1]) Vgl. Wichelhaus A. **132**, 61 (1864).
[2]) Dictionnaire de Chimie I, 934 (1869).
[3]) C. r. **90**, 125 (1880).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0264-2 DFG

Zu den wichtigen, in den siebziger Jahren aufgefundenen Synthesen gehört die Entdeckung des Aldols. Würtz hatte 1872[1]) durch Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd eine Verbindung erhalten, die ihrem Verhalten nach sowohl den Charakter eines Aldehyds wie eines Alkohols besitzt und die er aldol als Abkürzung von aldéhyde-alcool nannte. In dieser ersten Mitteilung nahm er an, daß bei diesem Vorgang, durch den Einfluß der Salzsäure, ein Teil des Aldehyds sich in $CH_3 \cdot C(OH)$ verwandele, und daß diese Atomgruppe infolge der Tendenz, sich zu sättigen, einem zweiten Molekül Aldehyd ein Atom Wasserstoff entreiße und dann sich mit dem Kohlenstoffatom desselben verbinde. „De cette manière 2 molécules d'aldéhyde deviennent une molécule d'aldol $CH_3 - CH \cdot OH - CH_2 - CHO$." In seiner zweiten Mitteilung[2]) gab er folgende einfachere Erklärung für die Bildung desselben: „Ce corps se forme par l'union de 1 atome d'oxygène d'une des molécules d'aldehyde avec 1 atome d'hydrogène du groupe méthylique de l'autre molécule.

$$\underbrace{CH_3 - CHO + CH_3 - CHO}_{\text{2 m. d'aldéhyde}} = \underbrace{CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CHO}_{\text{Aldol}} .$$

Par suite de cette formation d'oxyhydryle, les 2 molécules d'aldéhyde devenues incomplètes l'une et l'autre se soudent en une seule."

Nachdem Berthelot 1860 nachgewiesen hatte, daß der Mannit ein sechsatomiger Alkohol ist, haben die Chemiker, die die neueren Atomgewichte angenommen hatten, für diese Substanz sich der Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$ oder $C_6H_8(OH)_6$ bedient. Noch fehlte es aber an einer experimentellen Grundlage, um zu entscheiden, welches Hexan in derselben anzunehmen ist. Die ersten Tatsachen, die dazu führten, dieses Problem zu lösen, haben Erlenmeyer und Wanklyn[3]) beim Behandeln des Mannits mit Jodwasserstoffsäure aufgefunden. Aus dem hierbei entstandenen Jodid $C_6H_{13}J$ erhielten sie durch Einwirkung von Zink und Wasser Hexylwasserstoff. Dann zeigten sie später[4]), daß aus jenem Jodhexyl ein Hexylalkohol entsteht, der durch Oxydation ein Keton liefert, das bei stärkerer Einwirkung in Buttersäure und Essigsäure gespalten wird. Eine Folgerung über die Konstitution ihres Hexylwasserstoffs haben sie hieraus aber nicht gezogen.

Es war Schorlemmer[5]), der im Verlauf seiner Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} bestimmt angab, der Hexylwasserstoff aus Mannit sei normales Hexan. Einige Jahre später

[1]) C. r. **74**, 1136 (1872).
[2]) C. r. **76**, 1165 (1873).
[3]) Z. **4**, 606 (1861).
[4]) A. **135**, 129 (1865).
[5]) A. **147**, 220 (1868).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0265-8 DFG

hat er darauf hingewiesen[1]), daß auch die Bildung von Essigsäure und Buttersäure aus dem oben erwähnten Keton dies beweise, und hat ferner angegeben, daß das aus Jodpropyl $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2J$ dargestellte Dipropyl dieselben physikalischen Eigenschaften besitzt wie das Hexan aus Mannit.

Eine Bestätigung der weiteren Folgerung, daß auch die Zuckerarten, die sich aus Mannit erhalten oder in Mannit überführen lassen, ein dem normalen Hexan entsprechendes Kohlenstoffskelett besitzen, ergab sich aus der 1868 von Wislicenus[2]) aufgefundenen Synthese der Adipinsäure aus β-Jodpropionsäure[2]) und aus der schon 1863 von Crum-Brown aufgefundenen Bildung von Adipinsäure aus Schleimsäure. Vervollständigt wurde diese Beweisführung durch H. de la Motte, der 1879 nachwies, daß auch die Zuckersäure durch Reduktion mit Jodwasserstoff in Adipinsäure übergeht.

Daß im Mannit jedes Kohlenstoffatom mit einem Hydroxyl verbunden ist, wurde schon anfangs der sechziger Jahre als wahrscheinlich angenommen, da eine Reihe von Beobachtungen gezeigt hatten, daß es nicht möglich ist, Alkohole, die die Gruppe $C\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}$ enthalten, darzustellen, ohne daß Wasserabspaltung eintritt. Als Würtz[3]), um das Glycerin der Methylreihe zu erhalten, Jodoform auf essigsaures Silber einwirken ließ, erhielt er nur Ameisensäure oder Kohlenoxyd. Auch Sawitsch[4]) hat beim Erhitzen von Orthoameisensäureäther $CH(OC_2H_5)_3$ mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid gefunden, daß neben Essigäther nur ameisensaures Äthyl entsteht. Ebenso waren die Versuche von Simpson[5]), aus Bromäthylenbromid das Glycerin der Äthylreihe darzustellen, erfolglos. An Stelle eines Glykols des Äthylidens erhielt Geuther[6]) aus dem essigsauren Aldehyd $CH_3 \cdot CH(OC_2H_3O)_2$ Aldehyd. Dann haben Hofacker und Beilstein[7]) nachgewiesen, daß aus dem Acetal $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ beim Erhitzen mit Essigsäure kein zweiatomiger Alkohol, sondern Aldehyd entsteht.

Aus diesen Tatsachen hat schon Loschmidt in der im zweiundvierzigsten Kapitel zitierten Broschüre, bei Besprechung des Glycerins, den Schluß gezogen: „Es scheint überhaupt für die Alkohole die Regel zu gelten, daß jedes C nur ein Hydroxyl tragen kann.“ Hiermit übereinstimmend, aber wohl unabhängig von Loschmidt, sagte Erlenmeyer: „Es scheine, als wenn in jedem Kohlenstoff nur 1 Äquivalent

[1]) A. **161**, 275 (1872).
[2]) Z. **11**, 680 (1868).
[3]) C. r. **43**, 480 (1856).
[4]) Bl. 1860, 239.
[5]) C. r. **46**, 467 (1858).
[6]) A. **106**, 25 (1858).
[7]) C. r. **48**, 1121 (1859).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0266-4 DFG

zur Aufnahme von HO geeignet wäre[1]). Im gleichen Jahre hat Kekulé[2]) eine Zusammenstellung von Formeln der Anfangsglieder ein- und mehratomiger Alkohole und der denselben entsprechenden Säuren gegeben und daran die Bemerkung geknüpft, daß dieselben „genau ebensoviel Kohlenstoffatome enthalten, als typische Sauerstoffatome im Moleküle vorhanden sind. — Die bis jetzt bekannten Tatsachen sind nicht zahlreich genug, um aus ihnen mit voller Sicherheit die Existenz eines empirischen Gesetzes herleiten zu können".

Diese Frage hat einige Jahre später Baeyer in seiner interessanten Abhandlung[3]) „Über die Wasserentziehung und ihre Bedeutung für das Pflanzenleben und die Gärung" behandelt. Er wies zuerst darauf hin, „daß sich alle sauerstoffhaltigen Verbindungen von Hydroxylsubstitutionsprodukten ableiten lassen", und besprach dann die Fälle, in denen infolge von Wasserabspaltung der Sauerstoff mit beiden Valenzen an Kohlenstoff gebunden ist. „Die Gruppe C = O kommt in den Aldehyden, Acetonen und Säuren vor und läßt sich in der Regel nicht in die Gruppe $C\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}$ überführen, weil diese Gruppe in den meisten Fällen von selbst in C = O übergeht. Bei der Glyoxylsäure, der Mesoxalsäure und dem Chloralhydrat kennt man beide Formen und kann sie leicht ineinander überführen; bei den gewöhnlichen Aldehyden, Acetonen und Säuren sind dagegen nur die Äther bekannt, z. B. der dreibasische Ameisensäureäther. Welche Umstände die Beständigkeit der Gruppe $C\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}$ bedingen, ist noch nicht festgestellt, indessen scheint die Gegenwart negativer Elemente, wie O und Cl, dafür günstig zu sein."

Die Bildung der Aldehyde, Acetone und Säuren aus den normalen Hydraten bezeichnete Baeyer als innere Anhydridbildung an demselben C-Atome. Da spätere Beobachtungen jene Ansichten bestätigten, so gelangte die Regel, nach der, abgesehen von den wenigen, durch negative Gruppen bedingten Ausnahmen, zwei Hydroxyle nicht an ein und demselben Kohlenstoffatom beständig sind, zur Anerkennung. Für den Mannit erlangte dadurch die Formel

$$CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$$

große Wahrscheinlichkeit. Durch spätere Untersuchungen, und vor allem durch E. Fischers Zuckersynthesen wurde sie einwandfrei bewiesen.

Berthelot, der anfangs annahm, daß auch der Traubenzucker als ein sechsatomiger Alkohol anzusehen sei, hat es dann 1863 als

[1]) Z. 7, 18 (1864).
[2]) Lehrbuch II, 244.
[3]) B. 3, 63 (1870).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0267-0 DFG

wahrscheinlicher erklärt, daß die Glucose ein Alkohol-Aldehyd sei[1]). Zu dieser Ansicht gelangte er durch die 1861 von Gorup-Besanez[2]) gemachte Beobachtung, daß der Mannit durch vorsichtige Oxydation in einen gärungsfähigen Zucker, die Mannitose, übergeht und vor allem durch die Mitteilung von Linnemann[3]), daß Mannit bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Invertzucker erhalten wird. Berthelot sagte daher: „D'après ces faits, la glucose, ou plus exactement l'espèce de glucose que j'ai nommée lévulose, pourrait être regardée comme le premier aldéhyde dérivé de la mannite." Er fügte hinzu, daß dieser Zucker gleichzeitig ein mehratomiger Alkohol geblieben sei und noch fünf von den sechs Alkoholfunktionen besitze.

Linnemann hatte dagegen angenommen, daß die Bildung von Mannit aus Invertzucker der Reduktion von Fumarsäure entspreche und für den Zucker, der den Mannit liefert, die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_6\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$ aufgestellt. Kekulé hat in der 1864 erschienenen Lieferung seines Lehrbuchs[4]) es wegen Mangel an Anhaltspunkten noch unentschieden gelassen, ob man diese Formel den Zuckerarten aus der Glucosegruppe zuerteilen oder sie „als dem Mannit entsprechende Aldehyde oder Acetone betrachten" soll. Auch die Versuche von Schützenberger und Naudin über Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Kohlenhydrate[5]) gaben keine Entscheidung, da nur eine Triacetylglucose und bei längerem Erhitzen eine der Formel $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$ entsprechende Verbindung entstand.

Im darauffolgenden Jahre erhielt Colley[6]) bei Einwirkung von Acetylchlorid auf Traubenzucker die Acetochlorglucose $C_6H_5O(O \cdot C_2H_3O)_4Cl$ und bezeichnete dies als einen Beweis dafür, daß in diesem Zucker fünf Hydroxyle vorhanden sind, erklärte aber die Annahme einer Aldehyd- oder Ketogruppe für unwahrscheinlich. „Mais les réactions de la glucose excluent une semblable hypothèse. Il semble donc rationnel d'admettre que l'atome d'oxygène dont il s'agit joint ensemble deux atomes différents de carbone." Diese Ansicht fand aber in der folgenden Zeit keine Anhänger. Erst im Jahre 1883 hat Tollens für Trauben- und Fruchtzucker Formeln aufgestellt, in denen fünf Hydroxyle enthalten sind und das sechste Sauerstoffatom mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist.

---

[1]) Nachschrift zu einem 1862 gehaltenen Vortrag „Sur les Principes sucrés" (Paris 1863).

[2]) A. **118**, 257 (1861).

[3]) A. **123**, 136 (1862).

[4]) Bd. II, S. 330.

[5]) C. r. **68**, 814 (1869).

[6]) C. r. **70**, 401 (1870).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0268-5 DFG

Im Laufe der siebziger Jahre wurden aber meist jene beiden Zuckerarten als Aldehydalkohole angesehen. Dieses beruhte wesentlich auf der von Butlerow gefundenen Synthese eines Zuckers aus Methylaldehyd. Dieser Chemiker hatte bei Einwirkung von Methylenjodid auf oxalsaures Silber eine feste weiße Substanz erhalten, für die er infolge einer Dampfdichtebestimmung die Formel $C_2H_4O_2$ aufstellte und die er Dioxymethylen nannte[1]). Im Jahre 1861 hatte er dann die wichtige Beobachtung gemacht, daß dieselbe beim Behandeln mit verdünnten Alkalien oder Kalkwasser eine Verbindung liefert, die er, wegen Ähnlichkeit mit Mannitan, als méthylènitane bezeichnete. Obwohl seine Analysen besser der Formel $C_7H_{14}O_6$ als $C_6H_{12}O_6$ entsprachen, so betrachtete er doch die Bildung des Methylenitans als eine Zuckersynthese[2]). „C'est le premier exemple de la production synthétique d'une substance ayant les allures d'un corps sucré au moyen des composés les plus simples de la chimie organique."

Erhöhtes Interesse erlangte diese Beobachtung durch die acht Jahre später gemachte Entdeckung des Methylaldehyds. Hofmann[3]) hatte, um eine Lücke in der Aldehydgruppe auszufüllen, einen mit Holzgeistdämpfen beladenen Luftstrom über eine glühende Platinspirale geleitet und dabei eine Flüssigkeit erhalten, die einen tadellosen Silberspiegel liefert. Da er ferner fand, daß hierbei Ameisensäure entsteht, so nahm er an, daß in jener Flüssigkeit Methylaldehyd enthalten sei. Als er dieselbe in der Luftleere verdampfen ließ, blieb eine feste Substanz zurück, deren Eigenschaften dem Butlerowschen Dioxymethylen entsprachen, deren Dampfdichte aber die Formel CH_2O ergab. Bei dieser Bestimmung hatte Hofmann den von ihm kurze Zeit vorher beschriebenen Apparat benutzt. Als er in demselben das Dioxymethylen verdampfte, fiel es ihm auf, daß das Quecksilber nicht wieder nach dem Erkalten bis zu dem Punkte zurückstieg, den es vor dem Versuch einnahm, und ihn auch nach 48 Stunden noch nicht erreicht hatte. Er schloß daraus, „daß der Aldehyd nur langsam und allmählich von dem normalen in den polymolekularen Zustand übergeht". Butlerow wiederholte nach Kenntnisnahme von diesem Ergebnis die Bestimmung der Dampfdichte seines Dioxymethylens und erhielt jetzt denselben Wert wie Hofmann.

Infolge dieses Resultats erklärte darauf Baeyer[4]) in seiner Abhandlung über Wasserentziehung, die Methylenitanbildung durch eine durch Wasserabspaltung bewirkte Kondensation: „Ein Vorgang von großer Wichtigkeit gehört jedenfalls hierher, nämlich die Bildung

[1]) A. **111**, 242 (1859).
[2]) C. r. **53**, 145 (1861).
[3]) B. **2**, 152 (1869).
[4]) B. **3**, 66 (1870).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0269-4 DFG

von Methylenitan aus dem Aldehyd der Ameisensäure. Nach Butlerow entsteht ein zuckerähnlicher Körper, wenn man die wässerige Lösung des Formaldehyds mit Alkalien versetzt. Der Formaldehyd hat nach Hofmanns Untersuchungen in Gasform die Zusammensetzung COH_2, aber nichts hindert, ihn in wässeriger Lösung als $CH_2(OH)_2$ anzusehen. Wenn man nun annimmt, daß je ein OH eines Moleküls mit je einem H eines andern Wasser bildet, und daß die dadurch frei gewordenen C-Affinitäten sich miteinander verbinden, so bekommt man bei 6 Molekülen folgende Gleichung:

$$6\,CH_2(OH)_2 - 5\,H_2O = C(OH)_2H \cdot C(OH)H \cdot C(OH)H \cdot C(OH)H \cdot C(OH)H \cdot C(OH)H_2\,.$$

Nimmt man dann noch ein Wasser fort, indem man aus der Gruppe $C(OH)_2$ am linken Ende eines austreten läßt, so bekommt man

$$COH \cdot (C\,[OH]H)_4 \cdot CH_2OH\,.\text{“}$$

So war jetzt zum ersten Male eine ganz aufgelöste Formel für einen aus einer Aldehyd- und fünf Alkoholgruppen bestehenden Zucker aufgestellt. Couper hatte freilich schon 1858 für Glucose die in der ersten der obigen Gleichungen enthaltene Formel gegeben, nach der dieser Zucker sieben Hydroxyle enthält, aber damals wurde noch nicht angenommen, daß die Gruppe $CH(OH)_2$ einem Orthoaldehyd entspricht. Auch war noch nicht nachgewiesen, welches Kohlenstoffskelett in den Zuckerarten anzunehmen ist.

In derselben Abhandlung hat auch Baeyer seine zu großer Anerkennung gelangte Hypothese über die Zuckerbildung in den Pflanzen folgendermaßen mitgeteilt: „Wenn nun Sonnenlicht Chlorophyll trifft, welches mit CO_2 umgeben ist, so scheint die Kohlensäure dieselbe Dissoziation wie in hoher Temperatur zu erleiden, es entweicht Sauerstoff und das Kohlenoxyd bleibt mit dem Chlorophyll verbunden. Die einfachste Reduktion des Kohlenoxyds ist die zum Aldehyd der Ameisensäure, es braucht nur Wasserstoff aufzunehmen: $CO + H_2 = COH_2$, und dieser Aldehyd kann sich unter dem Einfluß des Zelleninhalts ebenso wie durch Alkalien in Zucker verwandeln.“

Während Baeyer die Entstehung eines Zuckers aus Methylaldehyd auf Wasserabspaltung des in Lösung als $CH_2(OH)_2$ enthaltenen Methylaldehyds zurückführte, gelangte Würtz 1872[1]) infolge seiner Entdeckung des Aldols zu der Annahme, daß sie auf einer Aldolbildung beruhe und kam so zu folgender Modikation von Baeyers Ansicht:

„On conçoit d'ailleurs que le plus simple des aldéhydes, l'aldéhyde formique puisse prendre naissance dans les procédés de la

[1]) C. r. **74**, 1366 (1872).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0270-5 DFG

végétation, par la réduction partielle d'une molécule d'eau et d'une molécule d'acide carbonique

$$CO^2 + H^2O - O^2 = CH^2O$$

et que la condensation de plusieurs molécules d'aldéhyde formique puisse donner naissance à des hydrates de carbone, à la fois alcools et aldéhydes au même titre et par le même procédé que la condensation de deux molécules d'aldéhyde ordinaire produit de l'aldol."

In einer als Broschüre „Über die Konstitution der sogenannten Kohlenhydrate" erschienenen Festrede[1]) hatte Fittig die Ansicht entwickelt, daß sowohl Traubenzucker wie Fruchtzucker eine Aldehydgruppe enthalten. Dies führte ihn naturgemäß zur Annahme zweier verschiedener Kohlenstoffskelette in diesen beiden Zuckerarten. Da nun der Traubenzucker bei der Oxydation Gluconsäure, der Fruchtzucker aber Glykolsäure liefert, so betrachtete er den ersten in Übereinstimmung mit der obigen Baeyerschen Formel als ein Derivat des normalen Hexans, den Fruchtzucker aber als ein Derivat eines Isohexans. Eine derartige Ansicht war damals nicht unberechtigt, denn noch war es nicht ermittelt worden, welcher Bestandteil des Invertzuckers bei der Reduktion in Mannit übergeht. Nachdem aber Bouchardat 1872 nachgewiesen, daß vollkommen reiner Traubenzucker Mannit liefert und Kruse mann 1876 gezeigt hat, daß auch der aus Inulin gewonnene Fruchtzucker in Mannit umgewandelt wird, war es klar, daß beide Abkömmlinge des normalen Hexans sind und daher nicht beide Aldehydalkohole sein können.

Auch tauchten bald nachher Zweifel auf, ob überhaupt in den Glucosen Aldehydgruppen anzunehmen sind. Gelegentlich einer Untersuchung des Acetylcarbinols $CH_3 - CO - CH_2 \cdot OH$ äußerte Zincke[2]) die Vermutung, daß vielleicht jene Zuckerarten ebenfalls die Atomgruppe $- CO - CH_2 \cdot OH$ enthalten. Da es sich ferner zeigte, daß die für die Aldehyde charakteristische Rotfärbung einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung nicht durch die Glucosen bewirkt wird, so kam auch V. Meyer[3]) zu der Schlußfolgerung: „Daß die Zuckerarten die Reaktion nicht geben, spricht, ebenso wie ihr Gesamtverhalten gegen die Auffassung als Aldehyde und macht die Annahme, daß dieselben Ketonalkohole seien, aufs neue wahrscheinlich."

Nachdem Kiliani[4]) 1880 gefunden hatte, daß die Gluconsäure das erste Oxydationsprodukt des Traubenzuckers ist, aus Fruchtzucker aber sofort Glykolsäure entsteht, sagte er: „Dieser Unterschied

[1]) Tübingen 1871.
[2]) B. **13**, 638 (1880).
[3]) B. **13**, 2343 (1880).
[4]) A. **205**, 145 (1880).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0271-1 DFG

läßt sich vielleicht am einfachsten durch die Annahme erklären, daß die Dextrose der Aldehyd, die Lävulose dagegen ein Keton des Mannits sei.“ Einige Jahre[1]) später gelang es ihm, die Richtigkeit dieser Ansicht durch die Entdeckung der Verbindungen von Blausäure mit diesen Zuckerarten zu beweisen. Aus dem Cyanhydrin des Fruchtzuckers erhielt er eine Carbonsäure und aus dieser durch Reduktion eine Heptylsäure, die sich als identisch mit der aus Acetessigäther erhaltenen Methyl-butylessigsäure erwies. Jetzt konnte er mit Recht sagen: „Der Lävulose muß endgültig die Konstitutionsformel

$$CH_2OH \cdot CO \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$$

zuerkannt werden.“

Aus dem Traubenzucker[2]) erhielt er in derselben Weise zuerst eine Hexaoxysäure und aus dieser die normale Heptylsäure, was dann zugunsten der Aldehydformel sprach. In seinem Vortrag über Synthesen[3]) in der Zuckergruppe beurteilte E. Fischer diese schönen Untersuchungen folgendermaßen: „Durch diese von H. Kiliani ersonnene Methode, welche ich als den größten Fortschritt in der Erforschung der Zuckergruppe während der letzten Dezennien bezeichnen darf, wurde die alte Formel des Traubenzuckers und die obige Ketonformel des Fruchtzuckers in unzweideutiger Weise festgestellt.“ Eine neue Epoche in dem Studium der Zuckergruppe haben Emil Fischers bewunderungswerte Synthesen eröffnet. Die Anfänge derselben sind im dreiundsechzigsten Kapitel im Anschluß an die Entdeckung des Phenylhydrazins erwähnt.

In diesem Kapitel sind noch die Arbeiten zu besprechen, die im Laufe der sechziger Jahre infolge der Untersuchungen über Organometalle Frankland in Gemeinschaft mit seinem Freunde Duppa[4]) ausgeführt hat. Wie er in einer vorläufigen Notiz 1863 mitteilte, entsteht durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Oxaläther der Ester einer mit Leucinsäure gleich zusammengesetzten Säure. Dann zeigten Frankland und Duppa[5]), daß sich diese Reaktion in einfacherer Weise durch Erhitzen von Oxalsäureestern mit Jodalkylen und granuliertem Zink oder Zinkamalgam ausführen läßt. Auf diese Weise gelangten sie zu den Estern und aus diesen zu den Säuren, die sich von der Oxalsäure durch Ersatz eines Atom Sauerstoff durch zwei Alkyle

[1]) B. **18**, 3066 (1885) und **19**, 221 (1886).

[2]) B. **19**, 1128 (1886).

[3]) B. **23**, 2114 (1890).

[4]) Baldwin Francis Duppa (1828—1873), durch seine Gesundheit wiederholt zu längerem Aufenthalt im Süden gezwungen, hatte keine Berufstätigkeit ausüben können. Zuerst in Gemeinschaft mit Perkin, dann von 1863—1867 mit Frankland, arbeitete er auf dem Gebiete der organischen Chemie, bis er infolge von schwerer Erkrankung seine wissenschaftliche Tätigkeit aufgeben mußte.

[5]) A. **133**, 80 und **135**, 25 (1865).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0272-6 DFG

herleiten. Wie folgende Formeln zeigen, entstehen so Säuren der Milchsäurereihe:

$$C_2\left\{\begin{matrix} O \\ OH \\ \hline O \\ OH \end{matrix}\right. \qquad C_2\left\{\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ OH \\ \hline O \\ OH \end{matrix}\right. \qquad C_2\left\{\begin{matrix} (C_2H_5)_2 \\ OH \\ \hline O \\ OH \end{matrix}\right.$$

Oxalsäure — Dimethoxalsäure — Diäthoxalsäure

Als dann Frankland und Duppa als Ausgangspunkt ihrer Synthesen den Essigester anwandten, gelangten sie zu Beobachtungen, die besonders wertvolle Resultate lieferten. Wie sie in ihren „Notizen aus Untersuchungen über die Synthese von Äthern" mitteilten[1]), entstehen bei „der stufenweisen Einwirkung von Natrium und Jodmethyl oder Jodäthyl auf Essigsäureäther" ätherartige Substanzen von höherem Kohlenstoffgehalt. Sie nahmen, um diesen Vorgang zu erklären, an, daß die beim Erwärmen von Natrium mit Essigäther, unter Wasserstoffentwicklung gebildete krystallinische Masse ein Gemenge zweier Natriumverbindungen:

$$C\left\{\begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} Na \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ O \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right. \qquad C\left\{\begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} Na \\ Na \\ H \end{matrix}\right. \\ O \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right.$$

Natriumessigsäureäther — Dinatriumessigsäureäther

ist. Bei Anwendung von Jodäthyl hätten sich dann aus diesen

$$C\left\{\begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. \\ O \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad C\left\{\begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right. \\ O \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right.$$

Buttersäureäther — Capronsäureäther

gebildet.

Zwei Jahre ehe diese Mitteilung erschien, hatte Geuther[2]) Versuche über Einwirkung von Natrium auf Essigäther veröffentlicht, die aber anfangs nicht allgemein bekannt wurden, da er sie nicht in einer chemischen Zeitschrift mitteilte.

Veranlaßt wurde Geuther zur Inangriffnahme seiner wichtigen Arbeit[3]) durch folgende eigentümliche Vorstellung über die Konstitution der Essigsäure:

$$CH_2,\ CO_2\left\{\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\right.,$$

[1]) A. **135**, 217 (1865).

[2]) Anton Geuther (1832—1889), zu Neustadt (Koburg) geboren, war Schüler und Assistent von Wöhler. Von 1863 an wirkte er als Professor in Jena. Seine theoretischen Betrachtungen tragen den Stempel der Originalität, und seine experimentellen Arbeiten zeichnen sich durch Zuverlässigkeit und Schärfe im Beobachten aus.

[3]) Nachrichten d. Ges. d. Wissenschaften in Göttingen 1863, S. 281.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0273-2 DFG

wobei er C = 12 aber O = 8 annahm. Um die Richtigkeit dieser Formel zu beweisen, erwärmte er essigsaures Natron mit Natrium, erhielt aber an Stelle eines Dinatriumsalzes nur Zersetzungsprodukte. Er wiederholte darauf den Versuch mit „dem bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Äthylensalz, d. h. Essigäther $CH_2, CO_2 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right., C_2H_4$“, und erhielt eine feste Masse, aus der er eine krystallisierte Verbindung isolierte. Entsprechend der analytischen Zusammensetzung stellte er die Formel

$$\left.\begin{matrix} CH_2, CO_2 \\ CH_2, CO_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} NaO \\ HO, C_2H_4 \end{matrix}$$

auf und bezeichnete sie als Dimethylencarbonäthylen-Natron. Durch Behandeln derselben mit Jodmethyl und Jodäthyl erhielt er die entsprechenden Äther. Indem er nun die Natronverbindung im Kohlensäurestrom erhitzte, entdeckte er den Acetessigester, der hierbei neben Essigester als eine bei 180,8° siedende Flüssigkeit entstanden war. Genauer hat er denselben zwei Jahre später[1]) unter dem Namen Äthyldiessigsäure beschrieben, nachdem er gefunden hatte, daß er sich glatt darstellen läßt, wenn man zur Zersetzung der Natriumverbindung Essigsäure anwendet. Auch machte er die für die Beurteilung der Konstitution seiner Äthyldiessigsäure (d. h. des Acetessigesters) grundlegende Beobachtung, daß dieselbe beim Behandeln mit starken Säuren oder Alkalien in Aceton, Kohlensäure und Alkohol zerfällt.

In demselben Jahre, in dem er diese Abhandlung dem Druck übergab, erschien auch die ausführliche Abhandlung[2]) von Frankland und Duppa, in der sie genauer die Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf Essigäther beschrieben haben und angeben, daß außer den Homologen der Essigsäure noch Produkte entstehen, „deren Bildung auf der Verdoppelung des Atoms des Essigsäureäthers beruht“. Für dieselben haben sie folgende Konstitutionsformeln aufgestellt:

$$C_4 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ \hline O \\ \hline C_2H_5 \\ H \\ \hline O \\ OC_2H_5 \end{matrix} \right. \qquad C_4 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ \hline O \\ \hline (C_2H_5)_2 \\ \hline O \\ OC_2H_5 \end{matrix} \right.$$

Äthylacetonkohlensaures Äthyl — Diäthylacetonkohlensaures Äthyl

Als charakteristisch gaben sie an, daß aus dem ersteren beim Zersetzen „äthyliertes Aceton“ und aus dem anderen „diäthyliertes

[1]) Jenaische Z. f. Med. u. Nat. **2**, 387 (1866).
[2]) R. Soc. Proc. **14**, 458 (1865) und A. **138**, 206 (1866).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0274-8 DFG

Aceton" (diethylated acetone) entsteht. Um nun die gleichzeitige Bildung dieser beiden Ester (d. h. des Äthyl- und des Diäthylacetessigesters) und der früher beschriebenen Äther der Butter- und Capronsäure zu erklären, nahmen sie jetzt an, daß bei Einwirkung von Natrium auf Essigäther vier Natriumverbindungen entstehen, und zwar außer dem Natrium- und Dinatriumessigsäureäther auch Natrium- und Dinatriumacetonkohlensaures Äthyl, die dann durch Ersatz des Natriums durch Äthyl jene Ester liefern

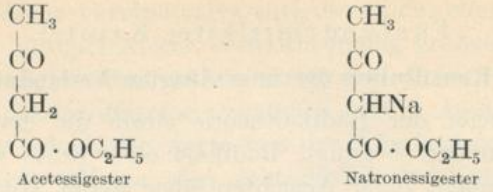
Geuther machte, gestützt auf seine Beobachtungen, dagegen geltend, daß bei Einwirkung von Natrium auf Essigäther nur eine Verbindung sich bilde[1]: „Nun habe ich aber gezeigt, und ich glaube so exakt wie möglich, daß bei Einwirkung von Natrium auf Essigäther, abgesehen von etwas färbender Materie und etwas von unvermeidlicher Feuchtigkeit herstammenden essigsaurem Natron, außer Alkoholnatron nur die eine Verbindung das äthylen-dimethylencarbonsaure Natron (natriumacetonkohlensaures Äthyl von Fr. und D.) entsteht." Durch eine Reihe sorgfältiger quantitativer Versuche hat er dann in einer späteren Arbeit[2]), gezeigt wie aus dieser Verbindung (d. h. dem Natriumacetessigester) die anderen Äther durch die nachherige Einwirkung von Jodäthyl gebildet werden. Er teilte zugleich die für die Beurteilung der Acetessigätherbildung wichtige Beobachtung mit, daß dieser Ester auch bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Essigäther entsteht.

Am Schluß dieser Mitteilungen ist er alsdann zu dem Ausspruch gelangt: „Es bedarf, glaube ich, keiner weiteren Argumentation für meine Behauptung, sowohl was die Konstitution der Äthyldiacetsäure (Acetessigäther) betrifft, als dafür, daß die Äthyl- und Diäthylessigsäure sowie die Diäthyldiacetsäure (Äthylacetessigäther) Zersetzungsprodukte jener sind." Seinen Anschauungen gegenüber wurde aber damals allgemein die Auffassung von Frankland und Duppa bevorzugt. Dieselbe erschien einfacher und besser den Synthesen zu entsprechen.

Wislicenus, der anfangs diese Ansicht teilte, kam dann 1874 infolge von Versuchen, die in seinem Laboratorium ausgeführt waren, zu der Überzeugung[3]), „daß die Geuthersche Angabe, es entstehe aus Natrium und Essigäther neben Natriumäthylat nur Natracetessigester vollkommen richtig ist". Dagegen nahm er in Übereinstimmung mit Frankland und Duppa an, daß sowohl der Ester wie seine Natriumverbindung, wie folgende Formeln zeigen:

[1]) Z. **9**, 439 (1866).
[2]) Jen. Z. f. Med. u. Nat. **4**, 240 und 570 (1868).
[3]) B. **7**, 683 (1874).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0275-4 DFG



eine Ketogruppe enthalten. Ausführlich hat Wislicenus dann 1877 in der Abhandlung[1]) „Über Acetessigestersynthesen" diese Frage besprochen und durch seine und seiner Schüler Untersuchungen wesentlich dazu beigetragen, daß der Acetessigester ein mit so großem Erfolg benutztes Ausgangsmaterial wichtiger Synthesen wurde. Auch hat er damals wesentlich zur Anerkennung obiger Konstitutionsformeln beigetragen.

Geuther ist aber noch wiederholt für die Ansicht eingetreten, daß im Acetessigester ein Hydroxyl anzunehmen ist. So hat er 1883 im Anschluß an eine in seinem Laboratorium von Wedel ausgeführte Untersuchung aus den erhaltenen Resultaten den Schluß gezogen[2]): „Dann aber kommt dem Acetessigester die Formel

$$CH_3 - C(OH) = CH - COOC_2H_5$$

zu und nicht die Formel $CH_2 = C(OH) - CH_2 - COOC_2H_5$."

Nachdem er dargelegt hat, daß nach dieser Konstitution auch die Bildung der Natriumverbindung leicht verständlich ist, charakterisiert er den chemischen Charakter des Acetessigesters folgendermaßen: „Die Tatsache, daß in dem Acetessigester die Gruppe C — COH = C, d. h. die gleiche wie im Phenol enthalten ist, hat Wedel veranlaßt, dem Hydroxyl dieser Gruppe im Acetessigester einen phenolartigen Charakter zuzusprechen und darin die Erklärung zu finden für die Leichtigkeit, mit welcher ihr Wasserstoff gegen Metalle ausgewechselt wird. Für diese Ansicht sprechend kann man ferner auch die blauen, violetten und roten Färbungen anführen, welche sowohl der Acetessigester, als seine Abkömmlinge und die ihm verwandten Verbindungen mit Eisenchlorid geben."

In der damaligen Zeit wurde für Acetessigester und seine Derivate aber noch meist die Ketoformel bevorzugt. Mit der Aufstellung der Lehre von der Tautomerie gewann dann die Geuthersche Formel wieder Bedeutung.

---

[1]) A. **186**, 161 (1877).
[2]) A. **219**, 122 (1883).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0276-0 DFG

Fünfundvierzigstes Kapitel.

Die Konstitution der ungesättigten Verbindungen.

Die Anhänger der Radikaltheorie sowie die der Typentheorie hatten sich anfangs begnügt, Radikale oder Reste wie Vinyl oder Allyl anzunehmen, ohne Ansichten über deren Konstitution aufzustellen. Wie im vierunddreißigsten Kapitel schon angegeben ist, hat als erster Rochleder 1853 den Versuch gemacht, die wasserstoffärmeren Radikale durch Annahme von Lücken, die im Stammradikal Methyl C_2H_3 (C = 6) durch Austritt zweier Atome Wasserstoff entstehen, zu erklären. Er hatte dies durch das Schema $C_2\left\{\begin{matrix}H\\ \square\\ \square\end{matrix}\right.$ veranschaulicht. Dieser Ansicht entsprechen auch die von H. L. Buff in einer Abhandlung über die Konstitution der Kohlenwasserstoffe[1]) aufgestellten Formeln wie z. B.:

$$C\left\{\begin{matrix}CH_3\\ H\end{matrix}\right. \qquad C\left\{\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right. \qquad C\Big\}C\Big\}\begin{matrix}CH_3\\ H\\ H\\ H\end{matrix}\Big\}O$$

Äthylen Propylen Allylalkohol

Sie stimmen also mit der Annahme von zweiwertigem Kohlenstoff überein. Den Gedanken, daß der Kohlenstoff in seinen Verbindungen sowohl zweiwertig wie vierwertig funktionieren kann, hat aber erst im Jahre 1858 Couper bestimmt ausgesprochen, jedoch nicht durch Beispiele entwickelt, sondern auf eine spätere Abhandlung verwiesen, die ihm das Schicksal nicht mehr vergönnt hat abzufassen. In seinen Publikationen kommen Formeln für Äthylen oder dessen Derivate nicht vor.

Im Jahre 1860 hat Kolbe[2]) in der Abhandlung „Über den natürlichen Zusammenhang der organischen und unorganischen Verbindungen" auf die Analogie zwischen Kohlenoxyd und Äthylen hingewiesen und für letzteres die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\ H\end{matrix}\right\}C_2$ (C = 6) vertreten Dies führte ihn dann dazu, das Äthylenchlorid als $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\ H\end{matrix}\right\}C_2Cl_2$ aufzufassen, was freilich mit der Tatsache, daß das Glykol bei der Oxydation Glykolsäure und Oxalsäure liefert, schwer in Einklang zu bringen war.

Daß für Äthylen und die wasserstoffärmeren Verbindungen noch eine andere Auffassung möglich ist, darauf hatte Kekulé 1858 bei seinen Betrachtungen über die Natur des Kohlenstoffs und dann auch in seinem Lehrbuch[3]) folgendermaßen hingewiesen:

[1]) A. **100**, 219 (1856).
[2]) A. **113**, 309 (1860).
[3]) Bd. I, S. 156 (1859).

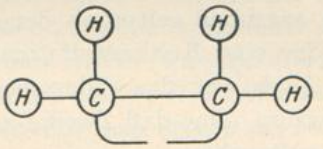
Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0277-5 DFG

„Viele organische Verbindungen enthalten indes eine im Vergleich zur Summe der übrigen Atome verhältnismäßig größere Anzahl von Kohlenstoffatomen; so daß man in ihnen eine dichtere Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome annehmen muß.“ Loschmidt, der Kekulés Ansicht adoptierte, sagte von der Äthylenformel: „Es sind also in dem Kern C_2'''' von den acht Stellen des Kohlenstoffs vier durch Kohlenstoff selbst besetzt.“ Für die Annahme einer Doppelbindung im Äthylen hat sich auch Erlenmeyer ausgesprochen[1]).

Von folgenden Äthylenformeln entspricht die erste der Ansicht von Rochleder und Kolbe, die zweite der von Kekulé.

$$\text{I}\ \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \end{array} \qquad \text{II}\ \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} \qquad \text{III}\ \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}.$$

Zu den Chemikern, die sich damals für die erstere Formel entschieden hatten, gehörte auch Würtz[2]). Dagegen machte Crum-Brown in einer Abhandlung „On the Theory of Isomeric“ darauf aufmerksam, daß die Bildung von Glykolsäure aus Glykol gegen die Ansicht spricht, daß ein zweiatomiges Kohlenstoffatom im Äthylen vorhanden sei und daß es richtiger wäre, anzunehmen, beide Kohlenstoffatome seien vierwertig, wie es folgende Figur zeigt[3]), die der Kekuléschen Ansicht entspricht:



Die obige Formel III wurde dagegen von Lothar Meyer bevorzugt[4]): „Für das Elayl braucht man nicht anzunehmen, die beiden C-Atome seien durch zwei Affinitäten verbunden, nach der Verbindung mit Chlor aber nur mit einer, sondern man darf annehmen, es seien in dieser Verbindung zwei Affinitäten ungesättigt:

$$\underbrace{\cdot HHC}_{CHH\cdot}.“$$

Seit Mitte der sechziger Jahre zeigt sich aber in den Veröffentlichungen das Bestreben, in allen organischen Verbindungen, mit Ausnahme von Kohlenoxyd und Säuren wie Maleïn- oder Fumarsäure, nur vieratomigen Kohlenstoff anzunehmen. Zugunsten der Annahme

[1]) Z. **5**, 28 (1867).
[2]) Leçons de philosophie chimique 136 (1864).
[3]) Tr. Soc. Edinburgh **23**, 707 (1864).
[4]) Moderne Theorie der Chemie 102 (1864).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0278-1 DFG

doppelter Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen des Äthylens sprach hauptsächlich die Erfahrung, daß es nicht gelungen war, Methylen, Äthyliden oder CCl_2 darzustellen. Schon Dumas und Peligot hatten in ihrer Arbeit über Holzgeist vergeblich Versuche gemacht, Methylen zu erhalten. Als dann Regnault den Chlorkohlenstoff CCl_2 nicht darstellen konnte, sprach er sich dahin aus, daß auch das Methylen nicht existenzfähig zu sein scheine[1]). Wichtig wurde besonders die Beobachtung, daß Zersetzungen, bei denen man die Bildung von Methylen hätte erwarten können, Äthylen liefern. So erhielt Perrot[2]) beim Durchleiten von Chlormethyl durch eine glühende Röhre Äthylen und ebenso beobachtete Butlerow[3]), daß beim Erhitzen von Methylenjodid mit Kupfer und Wasser sich Äthylen bildet. Bei Versuchen, durch Einwirkung von Natrium auf Äthylidenchlorid, $CH_3 \cdot CHCl_2$, Äthyliden zu isolieren, hat Tollens[4]) Äthylen erhalten.

Im Gegensatz zu diesen Tatsachen stand nur die Angabe von Harnitz-Harnitzki, daß bei Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aldehyd eine Substanz entsteht, die er Chloraceten[5]) nannte, und von der er angab, daß sie nach Zusammensetzung und Dampfdichte genau dem gechlorten Äthylen C_2H_3Cl entspricht, von demselben sich aber ganz wesentlich unterscheidet. Diese Angaben wurden damals allgemein als richtig angesehen und wurden auch wiederholt theoretischen Betrachtungen zugrunde gelegt, in denen die Strukturformel $CH_3 - CCl$, in der das eine Kohlenstoffatom also ungesättigt ist, angenommen war. Auch war das Chloraceten von anderen Chemikern dargestellt worden, ohne daß Zweifel an der Richtigkeit der gemachten Angaben auftauchten.

Kekulé erschien aber, infolge der Weiterentwicklung seiner theoretischen Ansichten über wasserstoffärmere Verbindungen, die Existenz einer der obigen Formel entsprechenden Verbindung unwahrscheinlich. Er unternahm es daher in Gemeinschaft mit Zincke, die Sachlage experimentell zu prüfen. Durch eine mühsame und gründliche Untersuchung gelangten die beiden Chemiker[6]) zu dem Nachweis, daß das Chloraceten aus einem Gemenge von Aldehyd, Paraldehyd und Chlorkohlenoxyd besteht. Von da an verschwand das Chloraceten aus der Zahl chemischer Verbindungen.

Besonders große Schwierigkeiten machte die Aufklärung der chemischen Natur der durch Wasserabspaltung aus Äpfelsäure entstehen-

[1]) A. ch. [2] **71**, 427 (1839).
[2]) A. ch. [3] **49**, 194 (1857).
[3]) C. r. **53**, 247 (1861).
[4]) A. **137**, 311 (1866).
[5]) C. r. **48**, 649 (1859).
[6]) B. **3**, 129 (1870).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0279-9 DFG

den Fumar- und Maleïnsäure. Kekulé hat durch seine 1861 und 1862 veröffentlichten hervorragenden Untersuchungen[1]) über organische Säuren nachgewiesen, daß jene beiden Säuren sowie die drei aus Citronensäure erhaltenen Säuren $C_5H_6O_4$ sich direkt mit zwei Atomen Brom verbinden. Er fand dann, daß sich der Allylalkohol ebenso verhält, und daß daher nicht nur die Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe, sondern ganz allgemein alle ungesättigten Verbindungen sich durch Addition mit Chlor oder Brom vereinigen.

Er machte darauf die wichtige Entdeckung, daß sowohl die Fumarsäure wie die Maleïnsäure durch Wasserstoff im Entstehungszustand in Bernsteinsäure übergeführt werden, aber durch Addition von Brom zwei verschiedene Dibrombernsteinsäuren liefern. Ebenso beobachtete er, daß die Itacon-, die Citracon- und die Mesaconsäure bei der Reduktion in Brenzweinsäure übergehen, während beim Behandeln mit Brom sich drei isomere Säuren $C_5H_6Br_2O_4$ bilden. So waren interessante, aber schwer zu deutende Tatsachen aufgefunden worden. Kekulé versuchte jedoch am Schluß seiner 1862 veröffentlichten Abhandlung eine Ansicht über dieselben zu gew nnen. Darauf hinweisend, daß in der Bernsteinsäure $\begin{array}{l} CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$ und der Brenzweinsäure die Gruppen CH_2 vorkommen, sagte er:

„Da nur in der Bernsteinsäure zwei solcher Paare an den Kohlenstoff gebundener Wasserstoffatome vorhanden sind, so sieht man die Möglichkeit der Existenz zweier wasserstoffärmerer Säuren ein, je nachdem das eine oder das andere dieser Wasserstoffpaare fehlt. Für die Brenzweinsäure versteht man ebenso die Existenz dreier isomerer wasserstoffärmerer Säuren. — An der Stelle des Moleküls, wo die beiden Wasserstoffe fehlen, sind zwei Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs nicht gesättigt: es ist an der Stelle gewissermaßen eine Lücke.“ Das Wort Lücke hat Kekulé mit folgender Anmerkung versehen: „Man kann natürlich ebenso gut annehmen, die Kohlenstoffatome seien an der Stelle gewissermaßen zusammengeschoben, so daß zwei Kohlenstoffatome sich durch je zwei Verwandtschaftseinheiten binden. Es ist dies nur eine andere Form für denselben Gedanken.“

Diese nicht recht klare Erklärung hat Kekulé nicht durch Formeln verständlich gemacht. Der Annahme von Lücken würden die Formeln I und III entsprechen, doch kann nur bei der letzteren ein Zusammenschieben der Kohlenstoffatome durch Umwandlung in II eintreten:

$$\text{I}\ \begin{array}{l} = C - CO_2H \\ | \\ H_2C - CO_2H \end{array} \qquad \text{II}\ \begin{array}{l} CH - CO_2H \\ \| \\ CH - CO_2H \end{array} \qquad \text{III}\ \begin{array}{l} HC - CO_2H \\ | \\ HC - CO_2H \end{array}.$$

[1]) A., Supp. **1**, 129 (1861) und Supp. **2**, 85 (1862).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0280-1 DFG

Meist wurde in der Folge die Isomerie jener beiden Säuren durch die Formeln I und II erklärt. Fittig hat sich hierüber 1877 in der ersten seiner schönen Untersuchungen über ungesättigte Säuren in folgender Weise ausgesprochen[1]: „Es gibt keine Konstitutionsformeln, welche allen diesen Tatsachen Genüge leisten, wenn man an dem Dogma festhält, daß in den ungesättigten Verbindungen die Kohlenstoffatome immer mehrfach gebunden sind.“ Er nahm für die Maleïnsäure die Formel I, für die Fumarsäure II an, da die erstere sich leichter als diese mit Brom verbindet. Jedoch war schon vor dem Erscheinen dieser Arbeit das Rätsel gelöst. Van't Hoff hatte in seiner 1875 erschienenen Schrift La Chimie dans l'Espace gezeigt, daß die Isomerie jener Säuren auf einer verschiedenen Lagerung der Atome im Raum beruht und die Struktur beider Säuren der Formel II entspricht. Diese Erklärung gelangte aber, wie im vierundsechzigsten Kapitel angegeben, erst allmählich zu allgemeiner Anerkennung.

Eine Gruppe von Verbindungen, für die es anfangs zweifelhaft war, ob in denselben ein zweiwertiges Kohlenstoffatom anzunehmen ist, sind die Carbylamine oder Isonitrile genannten Substanzen. Die erste derselben wurde von A. Gautier 1866 entdeckt, als er, um eine größere Menge Cyanäthyl darzustellen, Cyansilber mit Jodäthyl behandelte[2]. Er erhielt eine außerordentlich intensiv riechende Flüssigkeit, die er 1867 genauer untersuchte und dann éthylcarbylamine nannte, weil sie sich wie die Amine mit Säuren verbindet und ein Kohlenstoffatom enthält, das nur an Stickstoff gebunden ist. Für das Äthylcarbylamin zog er anfangs folgende beide Formeln als gleichwertig in Betracht:

$$\mathrm{I}\quad \overset{|||}{\mathrm{N}}=\overset{\|}{\mathrm{C}}\!\!\begin{matrix}\diagdown\\ \diagdown\end{matrix}\mathrm{C_2H_5} \qquad \mathrm{II}\quad \overset{\mathrm{V}}{\mathrm{N}}\equiv\mathrm{C^{IV}}\!\!\begin{matrix}\diagdown\\ \diagdown\end{matrix}\mathrm{C_2H_5}\,.$$

In seiner späteren Abhandlung[3]) hat er sich für I entschieden und nahm jetzt an, daß in allen Carbylaminen ein zweiwertiges Kohlenstoffatom vorkommt.

Auf einem ganz anderen Wege gelangte Hofmann zur Entdeckung derselben Körperklasse[4]). Er hatte, um in einer Vorlesung die Bildung von Blausäure aus Chloroform und Ammoniak zeigen zu können, der Mischung dieser beiden Substanzen etwas Ätzkali zugesetzt und nach dem Aufkochen der Flüssigkeit schwefelsaures Eisenoxyduloxyd hinzugefügt. Nach dem Ansäuern war reichlich Berlinerblau entstanden. Dies veranlaßte ihn, die Reaktion mit verschiedenen pri-

[1]) A. **188**, 99 (1877).
[2]) C. r. **63**, 920 (1866) und **65**, 90 (1867).
[3]) C. r. **66**, 1214 (1868).
[4]) A. **144**, 114 (1867) und **146**, 107 (1868).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0281-6 DFG

mären Aminen zu wiederholen. Jedesmal erfolgte lebhafte Einwirkung und entwickelten sich heftig riechende Dämpfe. Die so gebildeten Verbindungen bezeichnete er anfangs als neue Homologe der Cyanwasserstoffsäure, später als Isonitrile. Während er anfangs nur Bruttoformeln benutzte, stellte er später für das aus Anilin erhaltene Isonitril die Formel

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ N \equiv C \end{array}$$

auf, entschied sich also für vierwertigen Kohlenstoff[1]).

In der Folge wurde bald die Auffassung von Gautier, bald die von Hofmann bevorzugt. Erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts gelangte die erstere zu allgemeiner Anerkennung. Auch wurde dann nachgewiesen, daß die Knallsäure zu der kleinen Zahl derartiger Kohlenoxydderivate gehört, in denen ein zweiwertiges Kohlenstoffatom vorhanden ist.

Aus dem Studium der ungesättigten Verbindungen ergab sich auch die Tatsache, daß der Vinylalkohol $CH_2 = CH \cdot OH$ und analoge Körper nicht beständig zu sein scheinen. Bei Reaktionen, bei denen man das Auftreten derartiger Verbindungen erwarten konnte, waren immer Aldehyde oder Ketone entstanden, so z. B. bei der Bildung von Aldehyd aus Bromäthylen $CH_2 = CHBr$ und von Aceton aus dem gebromten Propylen $CH_2 = CBr - CH_3$. Derartige Beobachtungen erklärte Erlenmeyer[2]) 1880 durch Umlagerung von als Zwischenprodukte entstandenen ungesättigten Alkoholen[4]):

$$\begin{array}{c} CH \cdot OH \\ \| \\ CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CHO \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ C \cdot OH \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array},$$

und wies darauf hin, daß diese Annahme auch die Bildung von Aldehyd aus Glykol und von Acroleïn aus Glycerin erkläre.

Indem er diese Ansicht auf die Bildung von Brenztraubensäure aus Glycerinsäure und Weinsäure anwandte[3]), zeigte er, daß bei diesen Umwandlungen es zweckmäßig ist, saures schwefelsaures Kali als Entwässerungsmittel anzuwenden, und fügte hinzu[4]), „daß auch hier dieselbe Regel gilt bezüglich der Wanderung des Hydroxylwasserstoffs des Carbinolradikals an das benachbarte doppelt gebundene Kohlenstoffatom". Diese Regel wird als Erlenmeyersche Regel bezeichnet.

[1]) B. **10**, 1098 (1877).
[2]) B. **13**, 309 (1880).
[3]) B. **14**, 321 (1881).
[4]) A. **192**, 106 (1878).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0282-2 DFG

Während nun bei diesen Vorgängen die theoretisch angenommenen Zwischenprodukte sich nicht haben isolieren lassen, konnten sie in Form ihrer Äther dargestellt werden. Wislicenus[1]) erhielt 1878 durch Einwirkung von Natrium auf Chloracetal $CH_2Cl—CH(OC_2H_5)_2$ den Vinyläthyläther $CH_2 = CH(OC_2H_5)$ als eine bei 35,5° siedende Flüssigkeit, die sich durch Addition mit zwei Atomen Chlor oder Brom verbindet und durch verdünnte Schwefelsäure in Alkohol und Aldehyd zerlegt wird, wodurch die Erlenmeyersche Regel von neuem bestätigt wurde.

Daß sich unter bestimmten Umständen in den ungesättigten Substanzen die Doppelbindungen in dem Kohlenstoffskelett verschieben können, ergab sich zum ersten Male aus Untersuchungen über Crotonsäure. Nachdem Will und Körner[2]) diese Säure synthetisch aus Cyanallyl erhalten hatten[3]), wurde für dieselbe die Konstitutionsformel

$$CH_2 = CH - CH_2 - CO_2H\,.$$

angenommen.

Als nun Kekulé, „um durch das Experiment die Art der Bindung der Kohlenstoffatome im Benzol festzustellen", eine Untersuchung einiger Kondensationsprodukte des Aldehyds ausführte, fand er, daß die von Lieben als ein Äther des Aldehyds beschriebene Verbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O$, Crotonaldehyd ist, dessen Bildung er durch folgende Formeln erklärte:

$$\begin{matrix}HOC - CH_3\\H_3C - COH\end{matrix} \quad \text{gibt} \quad \begin{matrix}HC - CH_3\\ \|\\HC - COH\end{matrix} = CH_3 - CH = CH - COH\,.$$

Für die schon durch Oxydation an der Luft entstehende, bei 72° schmelzende Crotonsäure gelangte Kekulé daher zu der Strukturformel:

$$CH_3 - CH = CH - CO_2H\,.$$

Als weiteren Beweis für die Richtigkeit derselben gab er in einer zweiten Mitteilung an, daß sowohl die auf diese Weise, wie die aus Cyanallyl erhaltene Crotonsäure beim Schmelzen mit Kali fast quantitativ Essigsäure liefert.

Kekulé hat dann in seinen beiden ausführlichen Abhandlungen[4]) über die Kondensationsprodukte des Aldehyds die Einwendungen besprochen, die von verschiedenen Seiten gegen seine, mit der Synthese aus Cyanallyl schwer in Einklang zu bringende Crotonsäureformel gemacht wurden, und darauf hingewiesen, daß „Versuche, die

[1]) A. **192**, 106 (1878).
[2]) A. **125**, 273 (1863).
[3]) B. **2**, 365 (1869) und **3**, 604 (1870).
[4]) A. **162**, 77 und 309 (1872).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0283-8 DFG

er in Gemeinschaft mit Dr. Rinne begonnen, alle Aussicht bieten, das Dunkel endgültig zu lösen". Dies ist diesen beiden Chemikern auch gelungen. Aus Allylalkohol und Allyljodid erhielten dieselben[1]) bei der Oxydation durch Chromsäure sowie durch Salpetersäure nur Ameisensäure und Oxalsäure, aber keine Essigsäure. Das Allylcyanid lieferte aber Essigsäure.

Kekulé und Rinne schlossen aus diesen Beobachtungen: „Man darf es also wohl als feststehend betrachten, daß bei der Umwandlung des Allylalkohols in Crotonsäure eine Verschiebung der dichteren Bindung dann stattfindet, wenn man aus dem Jodid in das Cyanid übergeht." So war zum ersten Male nachgewiesen worden, daß bei ungesättigten Verbindungen eine Wanderung der doppelten Bindung erfolgen kann. In den achtziger Jahren wurden durch Fittig und Baeyer derartige Vorgänge in großer Zahl beobachtet und erfolgreich studiert.

Im Laufe der sechziger Jahre führten die Untersuchungen über Acetylen zu dem Ergebnis, daß es auch Verbindungen gibt, in denen Kohlenstoffatome durch drei ihrer Wertigkeiten untereinander verbunden sind. Diesen interessanten gasförmigen Kohlenwasserstoff hat Edm. Davy[2]) 1836 entdeckt, als er die bei der Kaliumdarstellung aus Weinstein und Kohle als Nebenprodukt gebildete graubraune Masse mit Wasser behandelte[3]). Er zeigte, daß derselbe der Formel $2\,C + H$ ($H = 1$ und $C = 6$) entsprechend zusammengesetzt ist, mit glänzender Flamme verbrennt und sich beim Zusammenbringen mit Chlor entzündet. Er hat ihn als einen neuen Kohlenwasserstoff beschrieben und angenommen, daß er aus einem in dem Rückstand enthaltenen Kohlenstoffkalium sich bilde.

Zweiundzwanzig Jahre später machte der Physiker Quet[4]) die Beobachtung, daß bei Einwirkung von Induktionsfunken auf Alkohol Gase auftreten, die in ammoniakalischen Lösungen von Kupferoxydul oder Silberoxyd explosive Niederschläge erzeugen, aus denen beim Behandeln mit Salzsäure sich ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas entwickelt. Auch gab er an, daß dasselbe beim Durchleiten von Alkohol durch eine glühende Röhre entsteht. In demselben Jahre teilte R. Boettger[5]) mit, daß diese explosiven Kupfer- und Silberniederschläge sich auch beim Einleiten von Leuchtgas in jene

[1]) B. **6**, 386 (1873).

[2]) Edmund Davy (1785—1857), zu Pensance (Cornwall) geboren, war einige Zeit Assistent von seinem Vetter Humphry Davy, wurde 1813 Professor in Cork (Irland) und dann in Dublin. Er beschäftigte sich mit Vorliebe mit Problemen der Agrikulturchemie.

[3]) A. **23**, 144 (1837).

[4]) C. r. **46**, 903 (1858).

[5]) J. phys. Verein in Frankfurt 1858 und A. **109**, 351 (1859).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0284-4 DFG

Lösungen bilden. Die chemische Natur des aus diesen Fällungen erhaltenen Gases haben aber Quet und Boettger nicht ermittelt und auch nicht darauf hingewiesen, daß es mit Davys neuem Kohlenwasserstoff identisch ist.

Die genauere Kenntnis desselben verdankt die Chemie den umfangreichen Untersuchungen Berthelots[1]), der denselben acétylène nannte, indem er bei der Namenbildung von der älteren Bezeichnung Acetyl für Vinyl ausging. Dieser Forscher stellte anfangs das Acetylen durch Leiten von Alkohol- oder Ätherdämpfen durch rotglühende Röhren und Isolieren desselben mittels der bräunlichroten Kupferverbindung dar. Er ermittelte dessen Formel C^4H^2 ($C = 6$) durch Analyse und Dampfdichtebestimmung.

Eine bequemere Darstellungsweise des Acetylens und zugleich ein Verfahren, die Körper der Äthylenreihe in solche der Acetylengruppe zu verwandeln, wurde 1861 von Savitsch[2]) entdeckt. Wie dieser zeigte, entsteht bei Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Bromäthylen oder Äthylenbromid durch Bromwasserstoffabspaltung Acetylen. Nach diesem Verfahren wurde gleichzeitig von Savitsch und von Markownikoff das Allylen dargestellt. In der Folge wurde diese Methode häufig zur Gewinnung von Verbindungen, die dreifach unter sich verbundene Kohlenstoffatome enthalten, angewandt.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es 1862 Berthelot[3]), direkt Kohlenstoff und Wasserstoff mit Hilfe des elektrischen Flammenbogens zu verbinden und nachzuweisen, daß hierbei Acetylen entsteht. In demselben Jahre machte Wöhler[4]) die Beobachtung, daß das von ihm durch Erhitzen einer Zinkcalciumlegierung mit Kohle erhaltene Kohlenstoffcalcium „die merkwürdige Eigenschaft hat, sich mit Wasser in Kalkhydrat und Acetylengas zu zersetzen, denselben Kohlenwasserstoff, der zuerst von Davy entdeckt und in neuester Zeit von Berthelot durch Zersetzung verschiedener Stoffe bei Glühhitze als auch direkt aus Kohle und Wasserstoffgas hervorgebracht wurde". Dreiunddreißig Jahre später gelangte diese Beobachtung zu wichtiger Anwendung. Nachdem es möglich war, das Calciumcarbid direkt aus Kohle und Ätzkalk darzustellen, konnte auch Acetylen technisch gewonnen werden.

Von anderen Bildungsweisen des Acetylens sei erwähnt, daß Kekulé[5]) es durch Elektrolyse von fumar- und von maleïnsaurem Natron erhalten hat. Dann hat Berthelot[6]) 1866 gefunden, daß

[1]) Erste Mitteilung C. r. **50**, 185 (1860).
[2]) C. r. **52**, 157 (1861).
[3]) C. r. **54**, 620 (1862).
[4]) A. **124**, 220 (1862).
[5]) A. **131**, 84 (1864).
[6]) C. r. **62**, 95 (1866).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0285-9 DFG

bei unvollständiger Verbrennung vieler organischer Stoffe, wie Äthylen, Amylen, Äther usw., Acetylen auftritt. Dies veranlaßte Rieth[1]), zur Darstellung desselben die Gase der zurückgeschlagenen Flamme eines Bunsenbrenners zu benutzen.

Berthelot hat im Laufe einer Reihe von Jahren das Acetylen zum Gegenstand vieler interessanter Untersuchungen gemacht, die sowohl das chemische Verhalten wie die physikalischen Eigenschaften, namentlich die thermischen und explosiven, betreffen. In dem aus drei Bänden bestehenden Werke[2]), in dem er seine Abhandlungen über Kohlenwasserstoffe zusammenstellte, ist der über vierhundert Seiten umfassende erste Band fast ausschließlich dem Acetylen gewidmet. Berthelot hat auch die beiden charakteristischen Kupfer- und Silberverbindungen analysiert und gefunden, daß in denselben die Wasserstoffatome des Acetylens durch Metallatome ersetzt sind. Als charakteristisch für den chemischen Charakter ermittelte er, daß das Acetylen sich durch Addition mit 2 oder 4 Atomen Brom und mit einem oder zwei Molekülen Jodwasserstoff verbindet, daß es sich zu Äthylen und Äthan reduzieren und durch Oxydation in Essigsäure verwandeln läßt. Jetzt konnte Berthelot seine früheren Darlegungen über vollständige Synthese dadurch ergänzen, daß er das Acetylen als das Ausgangsprodukt wählte, aus dem sich die komplizierteren Verbindungen aufbauen lassen. Nachdem er 1866 gefunden, daß bei Einwirkung dunkler Rotglut auf Acetylen Benzol entsteht, hat er sie dann auch auf aromatische Verbindungen ausgedehnt.

Während er früher in seinen Abhandlungen nur Bruttoformeln benutzte, entwickelte er jetzt ein System rationeller Formeln, das als eine Weiterbildung der Ätherintheorie erscheint. Er vermied dabei die Anwendung der damals gebräuchlichen Radikale, die er, wie früher, als imaginäre Wesen bezeichnete und bekämpfte. In seinem Lehrbuch der organischen Chemie sagte er daher: „On raisonne sur les générateurs et non sur des êtres imaginaires.“ So suchte er bei Aufstellung seiner Formeln von Körpern auszugehen, aus denen sich die Verbindungen direkt oder indirekt darstellen lassen. Bis zum Jahre 1890 hat er auch noch die Äquivalente beibehalten. Die Kohlenwasserstoffe teilte er, wie er zuerst 1864 in einem Vortrag über Isomerie entwickelte[3]), in vollständige und unvollständige ein:

hydrure d'éthylène	$C^4H^6 = C^4H^4(H^2)$ carbure complet,
éthylène	$C^4H^4(-)$ carbure incomplet,
acéthylène	$C^4H^2(-)(-)$ carbure incomplet du 2me ordre.

[1]) Z. **10**, 598 (1867).

[2]) Les carbures d'hydrogène, Paris 1901. In diesem Werk hat Berthelot seine Formeln entsprechend den jetzt gebräuchlichen Atomgewichten umgeändert.

[3]) Leçons professées en 1864 (Paris 1866) und A. ch. [4] **12**, 64 (1867).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0286-5 DFG

Die beiden letzten Formeln bezeichnete er als formules avec des vides, was also den Rochlederschen lückenhaften Verbindungen entspricht. Den Übergang vom Acetylen zum Äthylen erklärt er durch Ausfüllen einer Lücke durch ein Volum Wasserstoff und die Bildung des Äthans durch Ausfüllen der beiden Lücken. In ähnlicher Weise entstehen nach ihm aus den einfachen Kohlenwasserstoffen die kohlenstoffreicheren. Wenn sich gleiche Moleküle von Äthylen und Grubengas verbinden, wird in dem ersteren die Lücke ausgefüllt und es entsteht hydrure de propylène $C^4H^4(C^2H^4)$ d. h. Propan. Vereinigen sich dagegen zwei unvollständige Moleküle, wie bei der Kondensation von zwei Amylen, so wird das eine gesättigt, das andere bleibt unvollständig. „Tandis que la molécule primitive est saturée, la molécule additionelle demeure incomplète, et elle conserve une partie de ses propriétés primitives au sein de la combinaison:

$$C^{10}H^{10}(-) + C^{10}H^{10}(-) = C^{10}H^{10}[C^{10}H^{10}(-)].\text{“}$$

Nach den von ihm bevorzugten Vorstellungen betrachtete Berthelot die Bildung von Methylalkohol aus Methylchlorid als einen Ersatz von Chlorwasserstoff durch Wasser. „Nous enlevons les éléments de l'acide chlorhydrique et nous les remplaçons par les éléments de l'eau.“ Sein Bestreben, keine Radikale in seinen Formeln anzunehmen, veranlaßte ihn damals, sowie auch noch in den Auflagen seines Lehrbuchs aus den Jahren 1881 und 1886, Formeln wie die folgenden zu bevorzugen:

$C^4H^4(H^2O^2)$	$C^4H^4(HCl)$	$C^4H^4(NO^5, HO)$
alcool	éther chlorhydrique	éther nitrique
$C^4H^4(C^4H^4O^4)$	$C^4H^4(NH^3)$	$C^4H^2(H^2O^2(H^2O^2)$
éther acétique	éthylamine	glycol

Während durch seine experimentellen Untersuchungen die organische Chemie sehr gefördert wurde, war dies bei den theoretischen Betrachtungen nicht der Fall. Seine damaligen Formeln entsprachen nicht mehr den Fortschritten der Wissenschaft. Doch ist es wohl gerechtfertigt, sie bei der bedeutenden Stellung, die Berthelot als Forscher einnimmt, hier zu erwähnen. Sehr bald nach seinen ersten Arbeiten über Acetylen wurden auch für diesen Kohlenwasserstoff folgende Formeln in Betracht gezogen:

$$\text{I. } CH \equiv CH; \qquad \text{II. } CH_2 = C, \qquad \text{III. } CH - CH.$$

Die Formel I entspricht dem schon auf S. 237 mitgeteilten Schema von Loschmidt. Zu derselben Zeit sprach sich auch Erlenmeyer dafür aus[1]), daß im Acetylen „zweimal 3 Affinitäten Kohlenstoff mit-

[1]) Z. 5, 28 (1862).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0287-1 DFG

einander verbunden sind". Formel II entspricht dagegen der von Kolbe in seinem Lehrbuch aufgestellten Ansicht[1]) und III der von Würtz in seinen Leçons de philosophie chimique (1864) angenommenen Formel. Diese letztere hat dann Kolbe in seiner 1869 erschienenen Schrift „Über die chemische Konstitution der organischen Kohlenwasserstoffe" bevorzugt, wobei er aber der Ansicht war, daß $(HC)' - (HC)'$ und $\left.\begin{matrix}(HC)'\\H\end{matrix}\right\}C$ zwei verschiedenen Verbindungen entsprechen.

Eingehende Diskussionen über jene verschiedenen Ansichten haben aber später nicht stattgefunden, so daß fast stillschweigend die Formel $CH \equiv CH$ zu allgemeiner Geltung gelangte.

Sechsundvierzigstes Kapitel.

Bildung und Zersetzung der Ester.

Die als zusammengesetzte Äther oder Ester bezeichneten Ätherarten haben bei dem Studium der organischen Verbindungen von Anfang an eine wichtige Rolle gespielt. Bei der Aufstellung rationeller Formeln wurden sie meist mit den Salzen verglichen, doch wurde schon wiederholt auch darauf hingewiesen, daß in bezug auf Bildung und Zersetzung charakteristische Verschiedenheiten zwischen Estern und Salzen bestehen. Anfang der sechziger Jahre unternahmen es Berthelot und Péan de Saint-Gilles, die Gesetze zu erforschen, von denen diese Vorgänge abhängen, wobei sie von folgenden Gesichtspunkten ausgingen[2]): „Les lois générales de statique chimique qui président à la formation et la décomposition des sels sont depuis longtemps l'objet de l'étude des chimistes, tandis que l'on n'a guère que des idées vagues et confuses sur celles qui régissent les éthers composés. Cependant les réactions des éthers se distinguent des réactions des sels par deux caractères essentiels; savoir la lente progression des réactions éthérées et la combinaison toujours incomplète des acides avec les alcools mis en présence. De là des problèmes nouveaux, d'un intérêt spécial dans la théories des affinités."

In drei umfangreichen Abhandlungen[3]) haben in den Jahren 1862 und 1863 die beiden französischen Chemiker ihre zahlreichen Versuche und ihre theoretischen Schlußfolgerungen veröffentlicht. Sie ließen genau äquivalente Mengen eines Alkohols und einer organischen Säure in zugeschmolzenen Röhren bei verschiedenen Temperaturen aufeinander einwirken und ermittelten dann durch Titrieren mit

[1]) Bd. II, S 579 (1863).
[2]) C. r. **53**, 474 (1861).
[3]) A. ch. [3] **65**, 385 und **66**, 5 (1862); **68**, 225 (1863).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0288-7 DFG

Barytwasser den Anteil der nicht in Reaktion getretenen Säure. Ihre Resultate führten sie zur Aufstellung folgender Gesetze:

„1. La combinaison s'opère d'une manière lente progressive, avec une vitesse qui dépend des influences auxquelles le système est soumis.

2. La combinaison n'est jamais complète, qu'elle que soit la durée du contact.

3. La proportion d'éther neutre, formée dans des conditions définies, tend vers une limite."

Genau nach denselben Gesetzen, aber im umgekehrten Sinne, erfolgt die Zersetzung der Ester beim Erhitzen mit Wasser. Bei Anwendung gleicher Äquivalente von Essigsäure und Alkohol entspricht der Grenzzustand 66,5% der umgewandelten Substanzen und beim Erhitzen von Essigester mit Wasser bleiben 66,5% Ester unzersetzt. Der Endzustand ist daher in beiden Fällen genau der nämliche. Der Einfluß der Konstitution war auf den Verlauf dieser Reaktionen bei den damals zur Anwendung gekommenen Homologen der Essigsäure und des Alkohols kein erheblicher. Aus den Versuchen ergab sich ferner, daß die Geschwindigkeit der Esterifikation durch die Höhe der Temperatur stark beeinflußt wird. Bei gleichmolekularen Mengen von Alkohol und Essigsäure wurde der Grenzzustand bei 200° in 22 Stunden, bei 100° aber erst in 150 Tagen erreicht, und bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte die Esterifikation außerordentlich langsam, nach einem Jahre waren nur 55% und, wie Berthelot 1877 mitteilte, nach 15 Jahren 65% und nach 16 Jahren 65,4% Ester gebildet.

Bei Anwendung anderer Verhältnisse zwischen Alkohol und Säure ergaben sich andere Grenzwerte. Aus den zahlreichen Versuchen sei nur noch das Ergebnis erwähnt, daß beim Erhitzen von 1 Äquivalent Essigsäure mit 3 Äquivalenten Alkohol 88% der Säure in Ester verwandelt wird. Ebenso vermehrte sich die aus 1 Äquivalent Alkohol gebildete Estermenge, wenn er mit mehr wie einem Äquivalent der Säure erwärmt wurde.

Obwohl schon Wilhelmy 1850, wie im siebenundzwanzigsten Kapitel angegeben ist, Messungen über Reaktionsgeschwindigkeiten angestellt hatte, so waren es doch erst die Arbeiten von Berthelot und de Saint-Gilles, die die Aufmerksamkeit auf dieses wichtige Gebiet lenkten. Als neu wurden von den beiden Chemikern die Begriffe von begrenzten und von umkehrbaren Reaktionen in die Wissenschaft eingeführt. Ihre in betreff von Bildung und Zersetzung des Essigesters erhaltenen Resultate kann man durch folgende Gleichung veranschaulichen, wenn man das von van 't Hoff vorgeschlagene Zeichen $\rightleftarrows$ benutzt:

$$CH_3 \cdot CO_2H + C_2H_5 \cdot OH \rightleftarrows CH_3 \cdot CO_2C_2H_5 + H_2O\,.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0289-5 DFG

Wie anregend die Versuche von Berthelot und Péan de Saint-Gilles wirkten, beweisen folgende Sätze[1]) aus den „Studien über Affinität", die Guldberg und Waage der wissenschaftlichen Gesellschaft in Christiania im Jahre 1864 vorlegten: „Wir haben nach einer direkten Methode zur Bestimmung der Wirkungsweise dieser Kräfte gesucht, und wir glauben in einer quantitativen Untersuchung über die gegenseitige Einwirkung der verschiedenen Stoffe einen Weg eingeschlagen zu haben, welcher am sichersten und natürlichsten zum Ziele führen muß. Wir fühlen uns gedrungen, hervorzuheben, daß die im Sommer 1862 veröffentlichten Arbeiten von Berthelot und St. Gilles über Esterifikation zum wesentlichsten Teil uns veranlaßt haben, gerade diese Methode zu wählen." Im Jahre 1877 bildeten die Untersuchungen der beiden französischen Chemiker die experimentelle Grundlage für van 't Hoffs Abhandlung „Die Grenzebene, ein Beitrag zur Ätherbildung".

Inwieweit die Konstitution der Alkohole und Säuren den Verlauf der Esterbildung beeinflußt, wurde erst Ende der siebziger Jahre Gegenstand experimenteller Arbeiten. In der ersten dieses Problem betreffenden Abhandlung sagte Menschutkin[2]): „Auf die klassische Arbeit von Berthelot und Péan de St. Gilles über die Bildung und Zersetzung der zusammengesetzten Äther mich stützend, glaubte ich an die Möglichkeit, diese Reaktion zur näheren Erforschung der Isomerie der Alkohole und Säuren verwenden zu können. — Schon die Resultate der ersten Versuche haben meine kühnsten Hoffnungen übertroffen; es hat sich ergeben, daß nicht nur bei den primären, sekundären und tertiären Alkoholen die Bildung zusammengesetzter Äther verschieden erfolgt, sondern, daß sich auch durch diese Reaktion die gesättigten Alkohole von den ungesättigten unterscheiden[3])".

Menschutkin hat bei seinen umfangreichen Versuchen molekulare Mengen von Alkohol und Säuren auf 154° erwärmt. Den nach Verlauf von einer Stunde umgewandelten Teil bezeichnet er als Geschwindigkeit, den nach 120 Stunden umgewandelten als Grenze der Esterifikation. Bei Anwendung der Essigsäure ergab sich für den eine Sonderstellung einnehmenden Methylalkohol als Geschwindigkeit die Zahl 55,6 und für Äthylalkohol 46,95, womit auch die Geschwindigkeiten bei den normalen Homologen übereinstimmen. Für Isobutyl-

[1]) Nach der in Ostwalds Klassikern Nr. 104 mitgeteilten Übersetzung.

[2]) Nicolai Menschutkin (1842—1907), zu Petersburg geboren, studierte zuerst in seiner Vaterstadt und arbeitete dann in den Laboratorien von Strecker, Würtz und Kolbe. An der Petersburger Universität war er zugleich mit Butlerow und Mendelejeff Professor und leitete die analytischen Arbeiten. Seine wichtigsten Untersuchungen betreffen das Grenzgebiet von organischer und physikalischer Chemie. Ein von seinem Sohn verfaßter Nachruf ist B. **41**, 5087 erschienen.

[3]) A. **195**, 334 (1878) und **197**, 193 (1879).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0290-9 DFG

alkohol wurde aber 44,3 gefunden. Bei den sekundären Alkoholen sank dieser Wert auf 19—25 und bei den tertiären sogar auf 0,9 bis 2. Der ungesättigte primäre Allylalkohol lieferte 36,7. In ähnlicher Weise beeinflußte die Konstitution der Säuren die Geschwindigkeit der Esterbildung. Auch auf mehrwertige Alkohole und mehrbasische Säuren hat Menschutkin seine Untersuchungen ausgedehnt. Aus der Gesamtheit der Resultate ergab sich, daß bei der Esterbildung organischer Säuren die Konstitution der Komponenten einen großen und charakteristischen Einfluß ausübt.

Bei diesen Arbeiten kam noch nicht die von Scheele entdeckte Methode, durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure die Esterbildung zu befördern, in Betracht. Während in älterer Zeit angenommen wurde, diese Säuren wirken als wasserentziehendes Mittel, hatte Mitscherlich[1]) schon darauf hingewiesen, daß dieselben als Kontaktsubstanzen einwirken. Friedel[2]) nahm dann an, daß hierbei, wie bei der Ätherdarstellung, eine Zwischenreaktion eintrete, und daß beim Einleiten von Salzsäure in ein Gemisch von Alkohol und Essigsäure sich zuerst Chloracetyl bilde, das dann unter Regeneration von Chlorwasserstoff den Alkohol etherifiziert. Als Beweis gab er an, daß man Essigsäure, wenn man Phosphorsäureanhydrid zusetzt, durch Chlorwasserstoff in Chloracetyl überführen kann.

Berthelot, der nach dem allzufrühen Tod seines Mitarbeiters St. Gilles die Untersuchung über Esterbildung nicht weitergeführt hatte, unternahm es 16 Jahre später, den Einfluß von gasförmigem Chlorwasserstoff zu studieren und gelangte zu folgendem Ergebnis[3]): „L'acide auxiliaire détermine une accélération très-grande de l'éthérification, la limite étant atteinte au bout d'un petit nombre d'heures à la température ordinaire; tandis qu'il faudrait des années pour arriver au même résultat sans acide chlorhydrique. — La limite change avec la proportion chlorhydrique.“ Ein Gemenge gleicher Moleküle von Alkohol und Essigsäure, das auf 106 g 0,67 g HCl enthielt, war bei gewöhnlicher Temperatur nach 8 Tagen zu 68,5%, bei 4,77 g HCl in 8 Stunden zu 73,8% und bei 11,84 g HCl ($^1/_3$ Molekül für 1 Molekül Alkohol und 1 Molekül Essigsäure) in 6 Stunden zu 76,4% esterifiziert.

Wurden darauf die Mischungen längere Zeit erwärmt, so trat Verlust an Essigäther infolge von Chloräthylbildung ein. Obwohl aus diesen Versuchen hervorging, daß relativ geringe Mengen Salzsäure zur Esterifikation genügen, wurde bei den Darstellungen das Gemenge

[1]) P. **55**, 227 (1842).
[2]) C. r. **68**, 1557 (1869).
[3]) C. r. **86**, 1227 (1878); A. ch. [5] **15**, 220 (1879).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0291-5 DFG

von Alkohol und Säure meist mit Chlorwasserstoff gesättigt, bis E. Fischer, auf die Untersuchung von Berthelot hinweisend, in Gemeinschaft mit A. Speier es unternahm, die Bereitung der Ester mit wenig Mineralsäure von neuem zu prüfen und durch seine mit einer größeren Zahl von Säuren und mit Äthyl- oder Methylalkohol ausgeführten Versuche[1]) „zu dem Resultat gelangte, daß dadurch in vielen Fällen die Operation bequemer und die Ausbeute besser wird". Bei diesen Versuchen wurde meist während 4 Stunden zum Kochen erhitzt. Am Schluß fügte Fischer hinzu: „Durch die vorliegenden Beobachtungen kommen wir zu dem Schluß, daß von den gewöhnlichen Veresterungsmethoden keine einzige für alle Fälle zu empfehlen ist. Man wird vielmehr gut tun, für jede einzelne Säure die günstigsten Bedingungen besonders zu ermitteln."

Daß auch bei der Esterbildung mit Hilfe von Salzsäure die Konstitution einen großen Einfluß ausübt, hat V. Meyer durch seine Untersuchungen über sterische Hinderung (1894) bewiesen.

Siebenundvierzigstes Kapitel.

Untersuchungen über stickstoffhaltige aliphatische[2]) Verbindungen.

Unter den hierhergehörenden, in den sechziger Jahren veröffentlichten Untersuchungen nehmen diejenigen von Adolf von Baeyer eine hervorragende Stelle ein. Dieser am 31. Oktober 1835 zu Berlin geborene große Chemiker hat schon in früher Jugend an der Hand von Stöckhardts Schule der Chemie eifrig privatim experimentiert, dann aber in seinen ersten Semestern in Berlin Mathematik und Physik studiert. Doch war er für chemisches Arbeiten so gut vorbereitet, daß, als er in Heidelberg sein eigentlich chemisches Studium begann, ihm Bunsen schon nach einem Semester eine selbständige Arbeit übertrug. Unter dem Einfluß von Kekulé wandte er sich aber der organischen Chemie zu und führte in dessen Privatlaboratorium in Heidelberg seine schon oben erwähnte Arbeit über Arsenmonomethyl aus. Als dieser Forscher nach Gent berufen wurde, folgte Baeyer ihm dahin nach.

Im Jahre 1860 habilitierte er sich an der Universität Berlin. Zugleich hatte er das Glück, daß an der Gewerbeakademie, der Vorgängerin der Technischen Hochschule, ein Lehrstuhl für organische Chemie gegründet und ihm übertragen wurde. So gelangte er in den Besitz des Laboratoriums, in dem er während 12 Jahren tätig war und seine große Begabung als Lehrer und Forscher entwickelte. 1872

[1]) B. **28**, 3252 (1895).

[2]) Den Namen aliphatisch hat A. W. Hofmann für die Fettkörper in die Chemie eingeführt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0292-1 DFG

folgte er einem Ruf nach Straßburg und 1875 wurde er Liebigs Nachfolger in München. Das nach seinen Angaben erbaute große chemische Institut hat er aufs vortrefflichste eingerichtet und den Unterricht mustergültig organisiert. Eine außerordentlich große Zahl von Schülern haben demselben ihre Ausbildung zu verdanken. Sehr zahlreich war auch die Menge der schon etwas älteren Chemiker, die während kurzerer oder längerer Zeit in Baeyers Laboratorium sich mit Untersuchungen beschäftigten. Sehr viele von seinen Schülern gelangten später an Hochschulen oder in der Industrie zu hervorragenden Stellungen. Unermüdlich hat Baeyer geforscht und unterrichtet, bis er im Alter von achtzig Jahren in den Ruhestand trat. Er ist am 20. August 1917 gestorben. Als Einleitung zu den beiden Bänden „Adolf von Baeyers gesammelte Werke" (1905) hat er seinen Werdegang geschildert und sehr interessante Angaben über Entstehung seiner großen Untersuchungen mitgeteilt.

Wie schon im fünfundzwanzigsten Kapitel erwähnt, waren es die von Schlieper an Baeyer übergebenen Präparate, die zu den Untersuchungen über Harnsäure führten. Die ersten Resultate betrafen die aus Uramil (Amidobarbitursäure) durch Kochen mit cyansaurem Kali erhaltene Säure und wurden unter dem Titel „Recherches sur le groupe urique par A. Schlieper et Ad. Baeyer" veröffentlicht[1]). Da jene Säure ein Molekül Wasser mehr enthält als die Harnsäure und wie diese durch Salpetersäure in Alloxan übergeführt wird, so gaben die beiden Chemiker ihr den Namen acide pseudourique. Die Entdeckung derselben war ein erster Schritt zur Synthese der Harnsäure, die dann 35 Jahre später E. Fischer und Ach zu einer vollständigen machten, indem es ihnen gelang, die Pseudoharnsäure durch Erhitzen mit Oxalsäure in Harnsäure überzuführen.

Baeyer[2]) hat die Pseudoharnsäure auch in der ersten der Abhandlungen beschrieben, in der er seine umfangreichen Ergebnisse mitteilte, durch die er die Zahl der Derivate aus der Alloxan- und Parabanreihe erheblich vermehrte, sowie deren Konstitution endgültig feststellte. Vorher hatte nur für die beiden direkten Oxydationsprodukte der Harnsäure Gerhardt eine zutreffende Ansicht aufgestellt. In seinem Traité[3]) bezeichnete dieser das Alloxan als ein Mesoxalylderivat und die Parabansäure als ein Oxalylderivat des Harnstoffs. Da er aber damals den Harnstoff noch als hydrate d'oxyde de cyanammonium bezeichnete, so waren seine Namen und Formen noch sehr kompliziert und wurden erst durch Kekulé in die folgenden übertragen[4]):

[1]) Bull. Académie de Belgique [2] **9**, Nr. 2 (1860).
[2]) A. **121**, 1 und 199 (1863); **130**, 129 und **131**, 291 (1864).
[3]) Traité I, 486 (1853).
[4]) Lehrbuch II, 65 (1863).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0293-7 DFG

$$\text{Alloxan}\ \left.\begin{matrix} C_3O_3 \\ CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2, \qquad \text{Parabansäure}\ \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$$

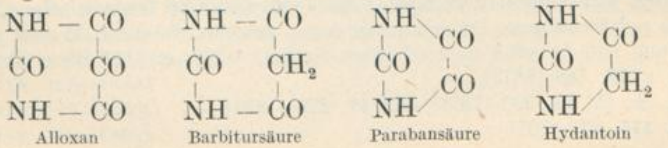
Nachdem Baeyer 1864 die von ihm Barbitursäure genannte Verbindung $C_4H_4O_3N_2$ entdeckt und nachgewiesen hatte, daß sie bei der Spaltung Harnstoff und Malonsäure liefert und daher Malonylharnstoff ist, zeigte er, daß alle Glieder der Alloxangruppe als Derivate der Barbitursäure anzusehen sind, also sich vom Malonylharnstoff ableiten lassen. Ebenso ergab sich für die Verbindungen der Parabanreihe, daß man sie von dem Hydantoin (Glykolylharnstoff), das er durch Reduktion von Allantoin und Alloxansäure erhalten hatte, herleiten kann.

Am Schluß seiner dritten Abhandlung sagte er gestützt auf seine zahlreichen experimentellen Beobachtungen: „Es ist also mit völliger Strenge bewiesen, daß die Alloxangruppe aus substituierten Harnstoffen besteht, und daß der Reihe derselben eine Reihe von Säuren entspricht, welche zwischen der Malon- und Mesoxalsäure liegen. Da dasselbe schon früher von der Parabangruppe nachgewiesen ist, so kann man das Ergebnis meiner Untersuchungen der Harnsäuregruppe folgendermaßen zusammenfassen: Die Abkömmlinge der Harnsäure bestehen zum Teil aus substituierten Harnstoffen, welche die Stammreihe bilden (Alloxanreihe: Alloxan, Dialursäure, Barbitursäure; Parabanreihe: Allantursäure, Hydantoin, Acetylharnstoff), zum Teil aus mehr oder weniger komplizierten Derivaten derselben.“ Diese Schlußfolgerung ergänzte er durch die Formeln von acht Harnsäurederivaten, deren Zusammenhang mit den entsprechenden Säuren erwiesen war. Er bediente sich damals noch der typischen Schreibweise, ohne die Radikale ganz aufzulösen, wie folgende Beispiele zeigen:

$$N_2\left\{\begin{matrix} CO \\ C_3O_3 \\ H_2 \end{matrix}\right. \qquad N_2\left\{\begin{matrix} CO \\ C_3O_2H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. \qquad N_2\left\{\begin{matrix} CO \\ C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. \qquad N_2\left\{\begin{matrix} CO \\ C_2OH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right.$$

Alloxan — Barbitursäure — Parabansäure — Hydantoin

Gestützt auf die von ihm ermittelten Tatsachen konnten diese Formeln, entsprechend der Strukturtheorie, sich leicht weiter entwickeln lassen. Strecker hat dies 1868 in der fünften Auflage seines Lehrbuchs durchgeführt. Es ergab sich daraus, daß in diesen Verbindungen die Kohlenstoff- und Stickstoffatome ringförmig unter einander gebunden sind.



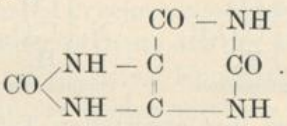
Alloxan — Barbitursäure — Parabansäure — Hydantoin

Die durch Spaltung ermittelte Konstitution hat Baeyer für eine dieser Verbindungen noch durch die künstliche Darstellung bestätigt. Aus Harnstoff und Bromacetylbromür erhielt er den Bromacetylharnstoff $CO\langle^{NH(CO \cdot CH_2Br)}_{NH_2}$ der durch Einwirkung von Ammoniak unter Austritt von Bromwasserstoff Hydantoin liefert. Es war dies die erste totale Synthese auf diesem Gebiet.

In dem folgenden Jahrzehnte wurden dann die Synthesen aus der Harnsäuregruppe durch Grimaux[1]) weiter vervollständigt. Aus der Oxalursäure, die sich künstlich aus Äthyloxalsäurechlorid, also aus Oxalsäure und Harnstoff darstellen läßt, erhielt dieser Chemiker 1873 beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid die Parabansäure[2]). Einige Jahre später gelang es ihm, aus Glyoxylsäure und Harnstoff das Allantoin und aus Malonsäure und Harnstoff die Barbitursäure darzustellen[3]). Auch Homologe jener Verbindungen wurden jetzt künstlich erhalten. Grimaux stellte mittels Brenztraubensäure das Pyruvil und Mulder (1879) die Dimethylbarbitursäure dar.

Von weiteren Metamorphosen der Harnsäure sei noch erwähnt, daß Strecker beim Erhitzen derselben mit Jodwasserstoffsäure Glykokoll, Kohlensäure und Ammoniak erhielt. Diese Tatsache führte Horbaczewski 1882 zu der ersten Synthese der Harnsäure durch Zusammenschmelzen von Glykokoll mit Harnstoff.

Längere Zeit hat es gedauert, bis es möglich war, für die Harnsäure eine zufriedenstellende Konstitutionsformel aufzustellen. Baeyer hatte 1863 noch dieselbe als einen Abkömmling des Cyanamids angesehen. Auch verschiedene andere Chemiker nahmen Formeln an, in denen ein Cyan enthalten ist. Medicus[4]), der im Jahre 1875 dieselben, in einer Abhandlung „Zur Konstitution der Harnsäure", einer Kritik unterwarf, gelangte darauf zur Aufstellung folgender Harnsäureformel:



Bewiesen wurde diese Formel aber erst durch E. Fischer, dessen Harnsäureuntersuchungen, die nicht nur für die Chemie, sondern

[1]) Eduard Grimaux (1835—1900), in Rochefort-sur-Mer geboren, hatte sich als Pharmazeut in einer kleinen Stadt der Vendée niedergelassen, so daß er erst dazu gelangte, sich ganz der Chemie zu widmen, als er 1867 nach Paris übersiedelte und in dem Laboratorium von Würtz arbeiten konnte. Auch wurden ihm an der Ecole de Médecine Vorlesungen übertragen, und 1876 wurde er Professor der Chemie an der Ecole polytechnique. Da er zu den ersten gehörte, die einen Protest gegen die Verurteilung von Dreyfuß unterschrieben hatten, verlor er 1898 diese Stellung.

[2]) C. r. **77**, 548 (1873).

[3]) A. ch. [5] **11**, 389 (1876) und **17**, 276 (1879).

[4]) A. **175**, 230 (1875).

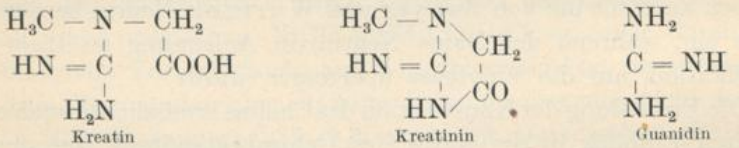
Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0295-9 DFG

auch für Physiologie und Pharmakologie von größter Bedeutung wurden, liegen aber jenseits der Grenzen dieses Bandes. Es sei daher auf den zweiten Band dieser Geschichte verwiesen, zugleich aber auch auf Fischers Vortrag[1]): „Synthesen in der Puringruppe", in denen er seine während 18 Jahren veröffentlichten Resultate zusammenstellte.

Im Laufe der sechziger Jahre wurde noch von anderen physiologisch interessanten Verbindungen die Konstitution ermittelt. Kolbe[2]) stellte, in analoger Weise, wie vorher das Alanin, aus Isäthionsäure das 1824 von L. Gmelin in der Ochsengalle entdeckte Taurin dar. Seiner Schreibweise entsprechend hat er folgende Formeln (nach Äquivalenten) aufgestellt:

$$\underset{\text{Isäthionsäure}}{HO \cdot C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} [S_2O_4]O}, \qquad \underset{\text{Taurin}}{HO \cdot C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right\} [S_2O_4]O}.$$

Volhard[3]), der 1862 das Sarkosin $CH_2(NHCH_3) \cdot CO_2H$ künstlich aus Monochloressigsäure und Methylamin dargestellt hatte, teilte 1868[4]) mit, daß er durch Vereinigung von Sarkosin mit Cyanamid Kreatin erhalten habe. In betreff der Konstitution schloß er sich der von Kekulé und von Strecker gemachten Annahme, daß das Kreatin eine Cyangruppe enthält, an. Strecker[5]), der 1861 das Guanidin aus Guanin durch Behandeln mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhalten hatte, betrachtete auch dieses als eine Cyanverbindung $\left. \begin{matrix} CN \\ H_5 \end{matrix} \right\} N_2$. Ebenso Hofmann[6]), als er mitteilte, daß sich Guanidin synthetisch durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorpikrin sowie auf orthokohlensaures Äthyl darstellen läßt. Erlenmeyer[7]) gelangte dann für die Gruppe dieser drei Atome Stickstoff enthaltenden Verbindungen zu den Formeln, die sich dauernd als richtig erwiesen haben:



[1]) B. **32**, 435 (1899).

[2]) A. **122**, 33 (1862).

[3]) Jacob Volhard (1834—1910), zu Darmstadt geboren, war Schüler von Liebig und arbeitete dann in London bei Hofmann und bei Kolbe in Marburg. In München, wo er sich habilitierte, übertrug ihm Liebig die Vorlesungen über organische Chemie. Nach Bayers Berufung leitete er in dem neuen Laboratorium die anorganische Abteilung. 1879 wurde er nach Erlangen und 1882 nach Halle berufen. Sein Leben und Wirken hat sein Nachfolger Vorländer geschildert. B. **45**, 1855.

[4]) Münchner Akad. Sitzungsb. 1868, II, 472.

[5]) A. **118**, 159 (1861).

[6]) A. **139**, 107 (1866).

[7]) A. **146**, 258 (1868).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0296-5 DFG

Die Entdeckung der Imidchloride durch Wallach (1875) und die der Imidäther durch Pinner lehrten neue Reihen von Verbindungen kennen, in denen gleichfalls der Atomkomplex C = NH enthalten ist.

Im Laufe der sechziger Jahre wurde auch die Konstitution des im Pflanzen- und Tierreich sehr verbreiteten Cholins aufgeklärt. Strecker hatte dasselbe 1849 in der Galle aufgefunden, dann 1861 genauer untersucht und für das Platinsalz die Formel $C_5H_{13}NO$, $HCl + PtCl_2$ (Pt = 99) ermittelt. Aus der Gehirnsubstanz erhielt dann Liebreich[1]) als Zersetzungsprodukt eine Base, die ihm ein Platinsalz $C_5H_{14}NCl_3Pt$ lieferte. Er bezeichnete dieselbe als Neurin. Im Begriff, dieselbe genauer zu untersuchen, wurde er als Militärarzt eingezogen, er gab daher die zu weiterem Studium bestimmte größere Menge Gehirn an Baeyer. Dieser[2]) stellte dann fest, daß nach Analyse des Goldsalzes und nach dem Verhalten, das Neurin als Hydrat von Trimethyloxyäthylammonium

$$N(CH_3)_3 \cdot C_2H_4(HO) \left.\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

anzusehen ist. Auch wies er nach, daß man aus demselben das von Hofmann synthetisch erhaltene Hydrat des Vinyltrimethylammoniums darstellen kann. Zum Beweis, daß in dem von ihm untersuchten Neurin Oxäthyl vorhanden ist, stellte er mit Chloracetyl ein Acetylderivat dar.

Durch Baeyers Mitteilung veranlaßt, gelang es Würtz[3]) durch Einwirkung von Glykolchlorhydrin auf Trimethylamin und auch durch Vereinigung von Äthylenoxyd mit konzentriertem wässerigen Trimethylamin, das Neurin synthetisch darzustellen. Nachdem Dybkowsky[4]) durch Vergleich und Analyse der Platinsalze gefunden hatte, daß das Neurin mit Cholin identisch ist, bürgerte sich der letzte Namen auch für die von Baeyer und Würtz als Neurin bezeichnete Base ein, während der Name Neurin, in Anlehnung an Liebreichs Publikation, auf die Vinylbase übertragen wurde.

Die Ermittlung der Konstitution des Cholins ermöglichte auch einen näheren Einblick in die Natur des Gehirnbestandteils, aus dem es erhalten war. Liebreich hatte denselben als Protagon bezeichnet und hatte auf Grund seiner Analyse die Formel $C_{116}H_{241}N_4PO_{22}$ aufgestellt. Diakonow[5]), der das von Gobley als Lecithin bezeich-

[1]) Oscar Liebreich (1839—1908) hatte anfangs Chemie studiert und sich dann der Medizin zugewandt, 1872 wurde er Professor der Arzneimittellehre an der Berliner Universität.

[2]) A. **140**, 306 (1866); **142**, 322 (1867).

[3]) C. r. **65**, 1015 (1867) und **66**, 772 (1868).

[4]) Z. **100**, 153 (1867).

[5]) Tübinger mediz. Unters. **1**, 221 (1868).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0297-1 DFG

nete phosphorhaltige Fett genauer untersuchte, gelangte zur Ansicht, daß das Protagon ein Gemenge von Cerebrin mit Lecithin sein möge. Aus seinen Analysen des Lecithins leitete er die Formel $C_{44}H_{90}NPO_9$ her. Da das Lecithin durch Kochen mit Barytwasser in Stearinsäure, Glycerinphosphorsäure und Cholin gespalten wird, betrachtete er es als:

$$\left.\begin{matrix} R\cdot O \\ R\cdot O \end{matrix}\right\} C_3H_5\cdot O - PO\left\langle\begin{matrix} OH \\ O\cdot N(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH) \end{matrix}\right. .$$

($R = C_{18}H_{35}O$ oder ein ähnliches Radikal). Er nahm nämlich außer dem Distearyl-Lecithin noch die Existenz eines Dioleyl-Lecithins an. Strecker[1]), der kurze Zeit nachher aus dem Lecithin ein Platindoppelsalz und eine Chlorcadmiumverbindung erhalten hatte, schloß daraus, daß in demselben der basische Charakter des Cholins beibehalten sei, und änderte daher Diakonows Formel entsprechend ab. Zugleich schloß er aus seinen Beobachtungen, daß in dem von ihm untersuchten Lecithin nicht die Radikale der Stearinsäure, sondern die der Öl- und Margarinsäure anzunehmen sind. So gelangte er zu folgender Formel:

$$\begin{matrix} CH_2 - O - PO\left\{\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}\right. \cdot C_3H_5\left\{\begin{matrix} O\cdot C_{16}H_{31}O \\ O\cdot C_{18}H_{33}O \end{matrix}\right. . \\ | \\ CH_2 - N(CH_3)_3\cdot OH \end{matrix}$$

Er hatte aber zugleich darauf hingewiesen, daß „so wie es zahllose Mischungen von Fetten gibt, so werden auch vielfache Lecithine existieren"

Eine zu dem Cholin in naher Beziehung stehende Base, das Betaïn, hatte Scheibler 1866[2]) aus dem Rübensaft isoliert, aber damals noch nichts über deren Zusammensetzung angegeben. Liebreich[3]) erhielt drei Jahre später durch Oxydation des Cholins eine Base, deren Chlorverbindung $N(CH_3)_3(CH_2CO_2H)Cl$ er auch durch Einwirkung von Trimethylamin auf Monochloressigsäure darstellte. Für die freie Base fand er aber, daß ihre Zusammensetzung nicht der Formel $C_5H_{13}O_3N$, sondern $C_5H_{11}O_2N$ entspricht. Jetzt teilte Scheibler[4]) mit, daß sein bei 100° entwässertes Betain die gleiche Zusammensetzung hat und deren salzsaures Salz $= C_5H_{11}NO_2$, HC ist[5]). Es

[1]) A. **148**, 77 (1868).
[2]) Z. **9**, 279 (1866).
[3]) B. **2**, 13 und 167 (1869).
[4]) Carl Scheibler (1827—1899) hatte sich seit jungen Jahren der Zuckerindustrie zugewandt und errichtete dann 1866 in Berlin ein Versuchslaboratorium für den Verein für die Zuckerindustrie. Er nahm in diesem Fach eine hervorragende Stellung ein. Seine Arbeiten wurden bahnbrechend für die Betriebskontrolle. Zugleich nahm er regen Anteil an der Entwicklung der wissenschaftlichen Chemie.
[5]) B. **2**, 292 (1869)

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0298-7 DFG

ergab sich aus den beiderseitigen Untersuchungen dann die vollständige Identität des oxydierten Cholins mit Betaïn[1]).

Griess[2]) entdeckte 1873 analoge Verbindungen in der aromatischen Reihe, wie das durch Methylieren der Aminobenzoesäure erhaltene Trimethylbenzbetain $C_7H_4(CH_3)_3NO_2$. Die ersten Konstitutionsformeln für Betaine stellte erst Brühl[3]) 1875 in einer Untersuchung einer schon von Hofmann durch Einwirkung von Triäthylamin auf Chloressigäther erhaltenen Chlorverbindung auf, und zwar für Betaïn die folgende:

$$\begin{array}{l} CH_2 - N(CH_3)_3 \\ | \qquad\quad | \\ CO \text{---} O \end{array}$$

Achtundvierzigstes Kapitel.

Entdeckung der Chlorüberträger.

Bei den Darstellungen gechlorter Derivate war früher das Sonnenlicht das ausschließliche Hilfsmittel gewesen. Als nun Hofmann 1860[4]) Tetrachlorkohlenstoff darstellen wollte und es bei dem Londoner Novemberhimmel nicht möglich war, es aus Chloroform zu gewinnen, so nahm er zur Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff seine Zuflucht und fand, daß diese durch die Gegenwart von Antimonchlorid sehr gefördert wird. Er zeigte dann, daß in einer Atmosphäre dieser Antimonverbindung die Vereinigung des Chlors und des Äthylens ohne die geringste Schwierigkeit vonstatten geht und wies zugleich darauf hin: „Das Antimonchlorid läßt sich in vielen Fällen als williger Überträger freien Chlors benutzen."

Zwei Jahre später machte H. Müller[5]) die für Gewinnung von Substitutionsprodukten wertvolle Entdeckung, daß Jod ein geeigneter Chlorüberträger ist. Er wollte, wie er 1862 mitteilte, Chlorbenzol darstellen, erhielt aber sowohl bei gewöhnlicher wie höherer Temperatur nur Additionsprodukte. Da er nun früher in Gemeinschaft mit Warren De la Rue beobachtet hatte, daß bei Einwirkung von Chlorjod auf Naphta statt der erwünschten Jodderivate nur gechlorte Verbindungen entstehen, so leitete er Chlor in eine Lösung

[1]) B. **3**, 155 und 161 (1870)
[2]) B. **6**, 585 (1873)
[3]) B. **8**, 479 (1875)
[4]) A. **115**, 264 (1860)
[5]) Hugo Müller (1832—1915), zu Wunsiedel in Oberfranken geboren, hatte in Leipzig und dann in Göttingen studiert. 1854 wurde er in London, wo er bis zu seinem Tode verblieb, zuerst Assistent von Warren de la Rue, dann Associé der bekannten Fabrik von Thomas, De la Rue & Co und nahm in den industriellen sowie in den wissenschaftlichen Kreisen eine hervorragende Stellung ein. Neben seiner Berufstätigkeit hat er sich bis in sein hohes Alter mit wissenschaftlichen Untersuchungen und namentlich mit organisch-chemischen Arbeiten beschäftigt. Nekrolog B. **48**, 1023.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0299-4 DFG

von Jod in Benzol und fand, daß auf diese Weise sich leicht große Mengen gechlortes Benzol darstellen lassen. Er hat dann „eine Anzahl verschiedenartiger Körper in ihrem Verhalten gegen Chlor in Gegenwart von Jod untersucht und hierbei ohne Ausnahme gefunden, daß das Chlor unter diesen Umständen mit verhältnismäßiger Leichtigkeit sogar auf solche Verbindungen wirkt, die allein, selbst unter Mitwirkung von starkem Sonnenlicht nur schwierig angegriffen werden"[1]). Unter den Beispielen gibt er an, daß sich aus Essigsäure, in der etwas Jod aufgelöst ist, bei Siedehitze leicht Chloressigsäure bildet. Im Gegensatz zu Jod liefert Antimonchlorid vorzüglich die höher gechlorten Derivate.

Die Auffindung eines anderen wirkungsvollen Chlorüberträgers ergab sich aus einer anorganischen Arbeit. Als Aronheim mit einer Untersuchung von Molybdänpentachlorid beschäftigt, nach einem geeigneten Lösungsmittel suchte, beobachtete er, daß beim Erwärmen desselben mit Benzol eine starke Salzsäureentwicklung auftrat. Da nun Lothar Meyer, in dessen Laboratorium dieser Versuch ausgeführt war, vermutete, daß das $MoCl_5$ als Chlorüberträger Verwendung finden könnte, stellte Aronheim in dieser Richtung Versuche an und kam zu dem Resultat, „daß das $MoCl_5$, wenn nicht in allen, so doch in vielen Fällen dem bisher gebräuchlichen Jod vorzuziehen ist"[2]).

Mehrere Jahre später wurden dann auf Veranlassung von L. Meyer durch Alfred Page verschiedene andere Metallchloride auf ihre Fähigkeit als Chlorüberträger zu dienen, untersucht[3]). Von denselben war in erster Linie Eisenchlorid „sehr empfehlenswert" und fand daher in der Folge häufige Anwendung. Später wurden auch Phosphor und Schwefel empfohlen und wird namentlich letzterer industriell zur Gewinnung von Chloressigsäure benutzt.

Bei allen diesen Chlorüberträgern kamen Elemente in Betracht, die sich mit Chlor nach wechselnden Verhältnissen verbinden. Dadurch wurde häufig angenommen, ihre Wirkung beruht auf abwechselnden Übergang chlorreicher in chlorärmere Verbindungen. Einen Fall, bei dem aber dies nicht zutrifft, hat Paterno[4]) 1878 aufgefunden, indem er beobachtete, daß sich Kohlenoxyd und Chlor bei Gegenwart von Tierkohle auch im Dunkeln zu Phosgen verbinden. Auch diese Beobachtung gelangte zu industrieller Anwendung.

[1]) Z. **5**, 99 (1862).
[2]) B. **8**, 1400 (1875).
[3]) A. **225**, 196 (1884).
[4]) J. 1878, 228.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170625-p0300-1 DFG