

thut, und denjenigen mitleidig belächelt, welcher an der Richtigkeit der englischen Lehre im Mindesten zu zweifeln wagt.

XXVI.

Kritische und theoretische Betrachtungen über das Glycerin.

Von

Johannes Wislicenus.

(Aus d. Journ. f. d. gesammten Naturwissensch. Bd. XIII. Vom Verf. mitgetheilt.)

Die ausführlichen Untersuchungen Berthelot's über die Verbindungen und die Zersetzungsproducte des Glycerins haben den alten Zwiespalt der Ansichten über seine innere Constitution aufgehoben, und eine neue, auf festen Erfahrungen ruhende, für die organische Chemie jedenfalls sehr wichtige Anschauungsweise hervorgerufen.

Als Pelouze die Glycerinschwefelsäure entdeckt und ihre empirische Formel zu $C_6H_8S_2O_{12}$ festgestellt hatte, in welcher $1HO$ durch eine einsäurige Basis unter Bildung eines neutralen Salzes vertreten werden kann, nahm er in ihr das Radical C_6H_7 an und betrachtete das Glycerin als das Hydrat des fünffachen Oxydes dieses Radicales, und in der That entsprach die von ihm festgestellte empirische Formel dieser Annahme vollkommen. Die natürlichen Fette müssen dann aus dem Oxyd und einem Aequivalent einer einbasischen fetten Säure bestehen, und Chevreul's schon früher ausgesprochene Ansicht, nach welcher die Fette den Aethern analog zusammengesetzt sein sollten, war bestätigt.

Einen Stoss erhielt diese Theorie durch Stenhouse's Untersuchung des Palmitins. Seine bei der Elementaranalyse gewonnenen Zahlenresultate stimmten nicht mit der angenommenen Zusammensetzung der neutralen Fette

überein. Es hätten danach auf ein Aequivalent der wasserfreien Säure 6 Aequivalente Kohlenstoff in der Basis kommen müssen — eine viel zu hohe Zahl, welche er sich auf die Hälfte zu reduciren genöthigt sah, wonach die mit einem Aequivalent Säure verbundene Fettbasis die Formel C_3H_2O erhielt und als das Oxyd des Radicales Lipyl angesehen wurde.

Spätere Beobachtungen brachten gleichmässig Gründe für jede der beiden Theorien; so die Entdeckung der Glycerinphosphorsäure, durch Pelouze einerseits; andererseits die Analysen des Myristins durch Playfair und die des Laurostearins durch Marsson. Von einem Theil der Chemiker wurde der Zwiespalt durch einen Compromiss zwischen beiden Ansichten zu lösen gesucht. Man liess beide gelten und nahm in den Fetten einerseits, im Glycerin und der Glycerinschwefelsäure andererseits verschiedene Radicale an: dort das *Lipyl* (C_3H_2), hier das *Glycyl* (C_6H_7), die nur so weit in einem Zusammenhange stehen konnten, dass das Glycyloxydhydrat aus dem Lipyloxyd durch Vereinigung zweier Aequivalente desselben und Aufnahme von $4HO$ entstand:



Sobald indessen durch Pelouze und Gélis*) eine Verbindung des Glycerins mit der Buttersäure künstlich dargestellt und ihre Identität mit dem natürlichen Butyrin mindestens wahrscheinlich geworden war, erlitt auch dieser Compromiss einen Stoss. Das natürliche Butyrin sollte $= C_3H_2O_4, C_6H_7O_3$ sein; wie aber konnte die im Vergleich zur Schwefelsäure so schwache Buttersäure einen so viel durchgreifenderen zersetzenden Einfluss als jene auf das Glycyloxydhydrat ($C_6H_7O_5 + HO$) ausüben? Die Verwirrung wuchs; aber die Fortsetzung eben dieser synthetischen Versuche hat unter Beseitigung sämtlicher erwähnter Ansichten die Natur des Glycerins aufzuklären vermocht.

Im Jahre 1853 veröffentlichte Berthelot**) die erste

*) Dies. Journ. XXIX, 453.

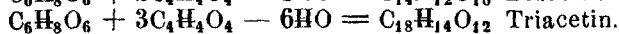
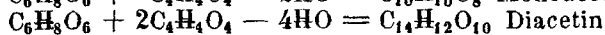
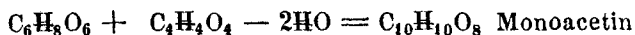
**) Dies. Journ. LVIII, 412 u. LX, 193.

seiner hierauf bezüglichen grossen Arbeiten. Es war ihm gelungen, das Glycerin nicht nur mit den eigentlich fetten, sondern auch mit anderen organischen und unorganischen Säuren zu neutral reagirenden, theils festen, theils flüssigen Verbindungen zu vereinigen. Es ergab sich dabei der interessante Umstand, dass das Glycerin sich mit mehr als einem Aequivalente Säure ohne Störung der neutralen Reaction verbinden kann, und dass sich alle Verbindungen ansehen lassen als Glycerin + Säure — Wasser. Bei der Behandlung mit Alkalien verseifen sie sich, wie die natürlichen Fette unter Bildung von Glycerin, ebenso werden sie wie diese durch Salzsäure und Alkohol in den Aether der fetten Säure und Glycerin übergeführt. Die synthetische Methode ist höchst einfach. Sie besteht nur darin, dass die Säure mit dem Glycerin längere Zeit in verschlossenen Gefässen bei niederer oder höherer Temperatur erhitzt gehalten wird, oder dass ein Gemisch von beiden Bestandtheilen einige Zeit der Einwirkung von Chlorwasserstoff ausgesetzt bleibt.

Weitere allgemeinere Resultate gab die Arbeit noch nicht, da der grösste Theil der specielleren Ergebnisse, namentlich die Zusammensetzung der meisten einzelnen Verbindungen in einem darauf folgenden Aufsatz*), denselben Gegenstand betreffend, eine Berichtigung erfahren mussten. Hier zum ersten Male, zeigte sich eine grosse Gesetzmässigkeit der Entstehung aller einzelnen Verbindungen. Diese zerfallen wesentlich in drei Gruppen, je nachdem sich ein Aequivalent Glycerin mit ein, zwei oder drei Aequivalenten der Säure vereinigt, wobei sich jedesmal die doppelte Anzahl von Wasseräquivalenten abscheidet.

Nimmt man die Verbindungen mit der Essigsäure als die Typen der übrigen an, so erhält man nach Berthelot folgende drei, die Entstehung der Verbindungen entsprechende Gleichungen:

*) *Compt. rend. XXXVIII*, 668 u. dies. Journ. LXII, 133. 451.



Nach den aus den Analysen von Berthelot berechneten Formeln scheint das Distearin von der Regel eine Ausnahme zu machen, und bei seiner Bildung nur $2\text{H}_2\text{O}$ anstatt $4\text{H}_2\text{O}$ auszuscheiden. Berthelot selbst giebt aber die Möglichkeit zu, dass die gefundenen Zahlenwerthe nicht ganz richtig seien. Es ist sehr wohl möglich, dass er es nicht mit ganz reiner Substanz zu thun gehabt hat, dass mit dem Distearin noch etwas Monostearin gemischt gewesen, auf dessen Abscheidung nicht besonders geachtet worden ist, und die auch nur mit grösster Schwierigkeit zu bewirken gewesen wäre. Die genaue Prüfung derartiger hoch atomiger Verbindungen leidet überhaupt unter einer sehr schwer ausführbaren Reindarstellung.

Nach dem Studium einer grossen Zahl derartiger neuer, durch Synthese aus Glycerin und einer organischen Säure dargestellter Glyceride, und fast noch mehr nach Auffindung einiger Verbindungen mit unorganischen Säuren, vorzugsweise Chlorwasserstoff, welche dasselbe Bildungsgesetz mit noch grösserer Genauigkeit erkennen lassen, sprach Berthelot zuerst den wichtigen Gedanken aus, das Glycerin sei ein *dreiatomiger* oder *dreisäuriger Alkohol**), d. h. ein solcher, welcher zu völliger Sättigung drei Äquivalente einer wasserfreien einbasischen Säure bedarf. Eine strenge Analogie bot die organische Chemie bisher nicht dar; die unorganische indessen hat mehrere Basen aufzuweisen, welchen dasselbe Sättigungsgesetz inne wohnt, es sind die nach der allgemeinen Formel R_2O_3 zusammengesetzten, wie Thonerde und Eisenoxyd. An polyatomen oder mehrbasischen Säuren fehlt es allerdings auch dem Systeme der organischen Chemie nicht; allgemeiner genommen würden daher die dreibasischen Säuren Cyanursäure, Citronensäure etc. recht wohl Analogien zu dem Glycerin liefern können, nur in polar entgegengesetztem Sinne.

*) *Ann. de Chim. et de Phys. 3. Serie. XLI, 317 u. dies. Journ. LXXII, 133 u. 451.*

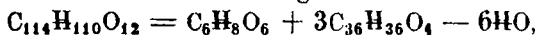
Durch Berthelot's neuere Untersuchungen ist diese Ansicht durchaus bestätigt, durch Würtz's Entdeckung zweisäuriger Alkohole in den Glykolen die Lücke zwischen dem Glycerin und den einsäurigen, eigentlichen Alkoholen auf höchst befriedigende Weise ausgefüllt worden. Wir dürfen darnach von drei mit einander in entschieden innerem Zusammenhange stehenden parallelen Reihen von homologen Alkoholen reden: den *einsäurigen* oder eigentlichen Alkoholen von der allgemeinen Formel $C_{2n}H_{2n+2}O_2$, den *zweisäurigen* $C_{2n}H_{2n+2}O_4$ oder Glykolen und *dreisäurigen* $C_{2n}H_{2n+2}O_6$ oder *Glycerinen*; von letzterer Reihe ist uns indessen nur ein einziges Glied bekannt. So weit sie bisher untersucht worden sind, bieten sie gewisse bestimmte Gleichartigkeiten in der Natur dar, welche die Veranlassung, sie zusammenzustellen, geben und zu allgemeineren Schlüssen berechtigen.

Fast das ganze Material zum Aufbau einer Theorie über die dreisäurigen Alkohole hat Berthelot, in letzter Zeit in Gemeinschaft mit de Luca entdeckt und durchforscht, zum Theil in den schon citirten, zum Theil in später erschienenen*) Arbeiten, auf welche hier verwiesen werden muss. Obschon die erlangten Resultate bereits so weit reichen, dass Schlüsse auf die innere Constitution des Glycerins und seiner Verbindungen gethan werden können, so hat Berthelot diess doch fast ganz unterlassen — wie aus einem seiner Aufsätze hervorgeht, sogar mit Absicht. Er ist durchaus Synthetiker, alle seine bedeutenden Forschungen zeugen davon. Sogenannte „rationelle Formeln“ liebt er nicht, sondern giebt die Zusammensetzung seiner Substanzen meist nur in empirischen Formeln, an welche sich dann stets eine Gleichung schliesst, die die Bildung der neuen Verbindung aus den auf einander wirkenden schon bekannten Körpern veranschaulichen und ein kurzer Ausdruck ihrer Geschichte sein soll. Seine Formeln sind somit rein synthetische, und auch die für das Glycerin

*) *Journ. de Pharm. et chim.* XXXIV, 19; s. auch dies. Journ. LXIV, 193 u. 197; LXVII, 235; LXIX, 450; LXXII, 315 u. 317.

und seine unzähligen Verbindungen geschaffene Nomenclatur verdient diesen Namen durchaus.

Es ist dem Synthetiker natürlicherweise ebensowenig das Recht abzusprechen, die Namen für seine neuentdeckten Körper wie diese durch die Synthese schon vorhandenen zu bilden, wie der Analytiker seine Nomenclatur sich gleichfalls durch eine Zerlegung schon bekannter Ausdrücke, wenn sie eine solche zulassen, schaffen mag. Bestimmte durchaus unverletzliche Gesetze für die Bildung chemischer Namen sind vorläufig überhaupt noch nicht möglich. Mit der wachsenden Einsicht in den innern Zusammenhang der chemischen Vorgänge und Verbindungen muss sich freilich auch hierin eine gewisse und immer zunehmende Regelmässigkeit geltend machen, wie es bereits auch geschehen ist und immer mehr geschieht. Den Anspruch aber darf man wohl bei der Benennung neu entdeckter Körper erheben, dass da, wo eine rationelle Benennung möglich ist, diese einer andern vorgezogen werden sollte. Berthelot's Nomenclatur und Formeln gehen Hand in Hand — beide sind synthetisch oder historisch gebildet und müssen desshalb in Gemeinschaft besprochen werden. Es ist kurz zuvor erwähnt worden, dass Berthelot nie die empirische Formel allein, sondern stets als eine Seite einer Gleichung giebt, deren andere Seite Ausdruck des bildenden Vorganges sein soll. Diess ist bereits eine alte und so weit sie wahr ist, wohl berechnete häufig sehr brauchbare Bezeichnungsweise. Berthelot aber wendet sie oft mit Gewalt an, wo sie nicht einmal durch die Entstehung des Körpers gerechtfertigt ist. Was die Verbindungen des Glycerins mit den einbasischen organischen Säuren anbetrifft, so kann nichts dagegen eingewendet werden, ebensowenig wie gegen die schon vor Berthelot's Untersuchung und vor tieferer Einsicht den Verbindungen des Glycerins zugetheilten, auf denselben Laut wie dieses endigenden Namen. Für das *Tristearin* z. B. ist die Gleichung



was die Veranlassung und das Resultat des Vorganges seiner Bildung anbelangt, völlig richtig. Entschieden be-

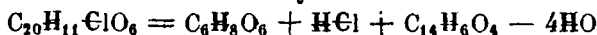
denklich aber und vorläufig unrichtig ist die Benutzung dieses Schemas der graphischen Darstellung für jene zahlreichen Glycerinverbindungen, welche ein, zwei oder drei Aequivalente Chlor, Brom oder Jod enthalten. Berthelot belegt sie im Allgemeinen mit dem Namen *Hydrine*, also Chlorhydrine, Bromhydrine und Jodhydrine, indem er sie sich entstanden denkt aus den Wasserstoffverbindungen der Haloide und dem Glycerin. Das *Monochlorhydrin* allerdings hat er zuerst dadurch dargestellt, dass er trockenes Glycerin mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt längere Zeit in einer verschlossenen Röhre auf 100° erhitzt hat. Seine Bildung ist daher in der That nach der Gleichung



vor sich gegangen; auch das Dichlorhydrin hat er noch so erhalten:



und ebenso das Benzochlorhydrin



durch Zusammenwirkung von Benzoësäure und Chlorwasserstoff auf das Glycerin.

Hiermit hört es indessen in Bezug auf derartige Bildung der Hydrine auf, deren noch eine grosse Zahl von Berthelot und de Luca dargestellt worden, *ohne* Anwendung der Wasserstoffsäuren der Haloide. Sie werden sämtlich aus dem Glycerin durch Einwirkung der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Phosphors erhalten. Es genügt die Anführung einiger weniger Beispiele, um die Inconsequenz der Berthelot'schen Bezeichnungsweise darzuthun.

Wird nach und nach zu trockenem Glycerin eine gleiche Gewichtsmenge einer Bromphosphorverbindung gesetzt, und vorsichtig destillirt, so entstehen verschiedene Verbindungen des Glycerins unter Ausscheidung verschiedener Mengen Wassers, z. B. Mono-, Di- und Tribromhydrin, unter denen die zweite bei Weitem die grösste Menge ausmacht. Ihre Entstehungsweise veranschaulicht Berthelot durch die Gleichung



Woher kommt hier die Bromwasserstoffsäure, welche mit dem Glycerin die Umsetzung bewirken soll, da das Brom doch in der That an Phosphor gebunden ist? Wirkt Phosphorsuperbromid auf das Glycerin ein, so lässt sich der Bildungsprocess nur durch die synthetische Gleichung

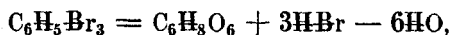


darstellen; war fester Bromphosphor angewendet worden, so ist der Ausdruck hierfür

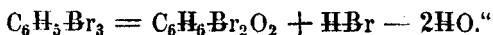


Es ist klar, dass hier auf jedes Aequivalent Glycerin nicht 4HO, wie Berthelot angiebt, sondern nur 2HO ausgeschieden wird.

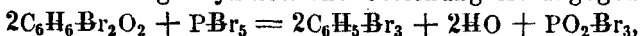
Ebenso verhält es sich mit der Bildung des Tribromhydrins aus dem Dibromhydrin durch Einwirkung von festem Bromphosphor. Berthelot sagt*): „Das Dibromhydrin, seinerseits mit Phosphorsuperbromid behandelt, verwandelt sich in Tribromhydrin, welches entweder als unter Ausscheidung von 6 Aequivalenten Wasser, mit 3 Aequivalenten Bromwasserstoff verbundenes Glycerin angesehen werden kann:



oder auch als Dibromhydrin, das sich unter Abgabe von 2 Aequivalenten Wasser mit 1 Aequivalent Bromwasserstoff verbunden hat:



Die wirklich richtige synthetische Gleichung ist dagegen:



oder: $2\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_3 = 2\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2 + \text{PBr}_5 - 2\text{HO} - \text{PO}_2\text{Br}_3$, wobei auf jedes Aequivalent Dibromhydrin nur ein Aequivalent Wasser, nicht das Doppelte, eliminirt wird.

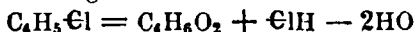
Es könnte hierauf entgegnet werden, die Bildung des Dichlorhydrins aus Glycerin und Chlorwasserstoff berechtige zur Anwendung des Berthelot'schen Schemas beim Dibromhydrin. Zuzugeben ist, dass wenn das Dibromhydrin aus Glycerin und Bromwasserstoff dargestellt wird, der Vorgang durch Berthelot's Gleichung veranschaulicht werden kann, aber in keinem andern Falle. Auf das

*) *Journ. de Pharm. et de Chim.* XXXIV, 20 u. dies. Journ. LXX, 360.

Tribromhydrin aber ist das Schema vorläufig gar nicht anwendbar, da bisher keine analoge Verbindung, auch das Trichlorhydrin nicht, durch Einwirkung einer Wasserstoffsäure erhalten worden ist.

Die Gleichungen sind also unberechtigt und unwahr, somit eigentlich auch die danach gewählten Namen. Es braucht nicht verkannt zu werden, dass Berthelot durch beide eine gleichartige Bezeichnungsweise aller von dem Glycerin ableitbaren Verbindungen, also Uebersichtlichkeit bezweckt hat; die Bedenken dagegen müssen aber aufrecht erhalten werden.

Mit demselben Rechte, mit welchem Berthelot seine Gleichungen beim Glycerin anwendet, könnte auch die Bildung des Chloräthyls aus Alkohol und Chlorphosphor durch die Gleichung

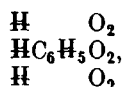


dargestellt, und das Chloräthyl müsste danach Chlorwasserstoffäther genannt werden, ein Name, welcher, seit die wirkliche Zusammensetzung des Chloräthyls erkannt ist, aufgegeben wurde, weil er höchstens *eine* Entstehungsweise, aber weder das Ding selbst noch andere Bildungsweise bezeichnet. Berthelot bedient sich seiner übrigens stets.

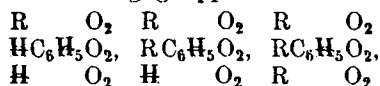
Vielleicht aber ist seiner Nomenclatur doch eine grössere innere Berechtigung zuzuerkennen, freilich von einer theoretischen Anschauung aus, welche heute eigentlich verlassen ist. Wird die Synthese der Verbindungen als entscheidend für die Ansicht über ihre innere Constitution angesehen, so muss allerdings die alte Theorie wieder zur Geltung kommen, nach welcher der Alkohol als Dihydrat des ölbildenden Gases; der Aether als das Monohydrat anzusehen ist. Chloräthyl $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$ könnte dann allerdings den wenn auch nicht rationellen Namen Chlorwasserstoffäther führen. Wollte Berthelot diese Anschauung auf das Glycerin ausdehnen, so müsste er als dessen Kern den Kohlenwasserstoff C_6H_2 ansehen, der mit H_6O_6 verbunden das Glycerin oder *Hydrin* gäbe, und aus welchem die drei Chlorhydrine $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{Bmatrix} \text{H}_4\text{O}_4 \\ \text{HCl} \end{Bmatrix}$; $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{Bmatrix} \text{H}_2\text{O}_2 \\ \text{H}_2\text{Cl}_2 \end{Bmatrix}$

und C_6H_2, H_2Cl_2 auf dieselbe Weise entstünden wie der Chlorvinäfer Gmelin's C_4H_4, HCl aus dem Weingeist C_4H_4, H_2O_2 . Berthelot spricht freilich diese Anschauung weder aus, noch führt er sie durch. Er dürfte dann auch nicht von dem Radical des Allylalkohols, Allyl $= C_6H_5$, reden, wie er es an mehreren Orten thut, sondern müsste diesen Alkohol gleichfalls als Hydrat eines Kohlenwasserstoffs, also als C_6H_4, H_2O_2 betrachten.

Vor einigen Jahren schon gab Würtz^{*)}, auf Grund der Arbeiten Berthelot's und der Untersuchung des *Trinitroglycerins* durch Williamson^{**)}, eine „Theorie der Glycerinverbindungen“, in welcher er sich bestrebt, rationelle Formeln aufzustellen. Der neuen Typentheorie zufolge sieht er das Glycerin dem Typus $\begin{smallmatrix} H_3 \\ H_3 \end{smallmatrix} \{ O_6$ analog zusammengesetzt an, in welchem H_3 durch das dreiatomige Radical C_6H_5 vertreten ist. Dieses denkt er sich bestehend aus $C_2H_2 + C_2H_2 + C_2H$, giebt für seine Ansicht indess durchaus keinen Grund, der auch vorläufig noch fehlt. Die Formel verliert indessen alsbald ihre Einfachheit, Kürze und ihren gewöhnlichen Ausdruck und wird zu:



augenscheinlich den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen zur Liebe, welche allerdings sowohl die Zusammensetzung, als eine einfachere Formel etwas compliciren. Wird irgend eines oder mehrere der Wasserstoffäquivalente ausserhalb des Radicales durch ein Radical vertreten, so entstehen die drei Verbindungsgruppen:



die nun entweder Säureäther sind, wenn das dem Wasserstoff substituirte Radical das einer Säure ist, oder falls ein

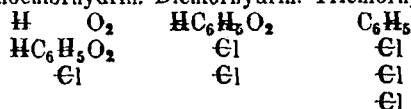
^{*)} Journ. de Chim. et de Phys. XLIII, 492.

^{**)} Proceedings of the Royal Society VII, 130 und dies. Journ. LXIV, 56.

Alkoholradical eintritt, den sogenannten gemischten Aethern entsprechen.

Für die Haloidverbindungen ändern sich natürlich die Formeln, indem für jedes Aequivalent Cl etc. HO_2 , oder vielmehr $\text{HO} + \text{O}$ austritt:

Monochlorhydrin. Dichlorhydrin. Trichlorhydrin.

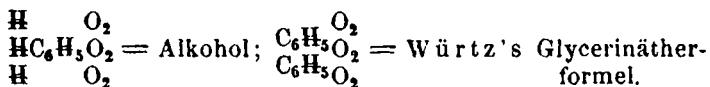


Dem entsprechend die Brom- und Jodverbindungen! In den beiden ersten Formeln kann natürlich noch Wasserstoff, einmal 2 Aequivalente, andererseits nur eins, durch irgend welches Radical vertreten werden und es entstehen dann Körper wie die von Berthelot gefundenen; Acetochlorhydrin, Acetodichlorhydrin etc.

Würtz hat mit dieser Formel eigentlich einen neuen Typus gemacht, und zwar speciell für die dreisäurigen Alkohole, dem wohl der von $3\text{H}_2\text{O}_2$ zu Grunde liegt, ohne aber streng durchgeführt zu sein und in seiner neuen Form für alle Fälle eine gute Uebersicht zu bieten. Der Hauptwerth der Typenformeln besteht ja darin, dass sie den ungezwungensten Ausdruck für alle möglichen stattfindenden Umsetzungen abgeben. Diese Umsetzungen kommen nach der neueren Anschauung durch Substitutionen zu Wege. Soll aber ein Radical einem andern substituiert werden, so muss es in der Formel der Verbindung auch dieselbe Stelle, wie dieses früher, einnehmen. Am deutlichsten zeigt die Würtz'sche Bezeichnungsweise hierin einen Mangel beim *Glycerinäther*, welcher nach demselben Typus zusammengesetzt wie der Alkohol, anstatt der drei ausser dem Radicale stehenden Aequivalente Wasserstoff das dreiatomige, d. h. 3H ersetzende Radical C_6H_3 enthält. Während in der gewöhnlichen Typenformel aus dem dreisäurigen Alkohol $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_6$ auf die ungezwungenste Weise

der Aether entsteht: $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_6$, ohne dass die Formel eine andere Anordnung erlitte, so müsste eine solche bei der Würtz'schen Formel vorgenommen werden: das zweite

Aequivalent C_6H_5 erhält einen andern Ort als die $3H$, welchen es substitirt ist:



Wie schon erwähnt, mag diese Bezeichnungsweise ihre Bequemlichkeiten in Bezug auf die Haloidverbindungen haben, wo stets für das eintretende Cl das entsprechende HO_2 eliminirt wird — im Uebrigen aber ist sie ziemlich unbequem und der Sache nicht völlig entsprechend. Es lässt sich gewiss ebensowohl die allgemeiner gebräuchliche Formel des verdreifachten Wassertypus ohne Ausnahme anwenden.

Ehe ich indessen dazu schreite, diese Bezeichnungsweise hier durchzuführen, mögen noch einige Bemerkungen über das Radical des Glycerins Platz finden.

In einem Aufsätze über das Tribromhydrin*) bemerkt Berthelot, dass man, von den Reactionen und chemischen Functionen des Glycerins und seiner Verbindungen absehend und nur die Gewichtsverhältnisse ihrer Elemente berücksichtigend, ihre Formeln von der Atomgruppe C_6H_5 abzuleiten veranlasst werde, welche das von ihm und de Luca**) entdeckte *Allyl*, das Radical des von Cahours und Hofmann zuerst, künstlich dargestellten Allylalkohols und der Senföolverbindungen, sei. Das Glycerin wäre demnach als ein Allyltrioxydtrihydrat zu betrachten, der Glycerinäther als Allyltrioxyd, das Tribromhydrin als Allyltribromid u. s. w. Berthelot weist aber diese Ansicht als durchaus unbegründet zurück, weil, wenn das Radical des Glycerins und das des Allylalkohols dasselbe wären, nothwendiger Weise auch mindestens zwei der drei isomeren Verbindungen $C_6H_5Br_3$, (gebromtes Propylenbromür, Tribromhydrin und Isotribromhydrin) identisch sein müssten, während sie sich durch ihre Siede-

*) *Compt. rend. XLV*, 304 u. dies. Journ. LXXIII, 78.

**) *Journ. de Pharm. et de Chim. XXXIV*, 26 und dies. Journ. LXVIII, 493.

punkte sowohl, als durch manche chemische Reactionen deutlich unterscheiden.

Das gebromte Propylenbromür wird aus dem Propylen C_6H_6 dargestellt. Mit Brom in Berührung gebracht, entsteht daraus durch directe Vereinigung das Brompropylen $C_6H_6Br_2$, welches mit alkoholischer Kalilösung behandelt HBr abgibt, aber noch Br_2 aufnehmen kann und dadurch gebromtes Propylenbromür $C_6H_5Br + Br_2 = C_6H_5Br_3$ wird.

Das isomere Isotribromhydrin ist bisher nur aus dem Glycerin dargestellt worden. Dieses giebt unter der Einwirkung von $P-I_2$ die Verbindung C_6H_5I , aus welcher, durch Behandlung mit 3 Aeq. Br das Isotribromhydrin $C_6H_5Br_3$ entsteht.

Das Tribromhydrin endlich bildet sich durch Vermittelung des Dibromhydrins auf die weiter oben angegebene Weise aus dem Glycerin, oder kann direct aus diesem durch dasselbe Reagens PBr_3 gewonnen werden. Allen drei Verbindungen kommt also die gleiche empirische Formel zu, dennoch sind ihre Siedepunkte verschieden. Für das Tribromhydrin liegt er bei 180° , für das Isotribromhydrin bei 217° , für das gebromte Propylenbromür bei 192° . Die beiden ersteren stehen einander am nächsten. Mit 3 Aeq. eines Silberoxydsalzes behandelt, werden sie wieder in Glycerin zurückgeführt, und zwar das Tribromhydrin am leichtesten, schon bei Erhitzung des Gemisches auf 100° , während Würtz das Isotribromhydrin mit essigsaurem Silber 8 Tage lang auf $120-155^\circ$ erhitzen musste, um Glycerin zu bilden. Aus dem gebromten Propylenbromür konnte kein Glycerin erhalten werden, eben so wenig wie daraus bei der Einwirkung von Natrium, das Allyl (C_6H_5) entstand — das regelmässige Product derselben Reaction auf die beiden andern Verbindungen. In einem Punkte indessen stimmen alle drei überein: mit Wasser und Kupfer erhitzt geben sie Propylen (C_6H_6).

Diese Beobachtungen sind für die Theorie von hohem Interesse. Dass das Radical des Allylkalkohols und des Senföles wirklich $C_6H_5 = \text{Allyl}$ ist, unterliegt nach der Arbeit von Cahours und Hofmann keinem Zweifel. Aus derselben Arbeit geht mit Bestimmtheit hervor, dass

das von Berthelot aus dem Glycerin durch $P-I_2$ dargestellte „Jodpropylen“ wirkliches *Jodallyl* ist, da sie dieselbe Verbindung mit denselben Eigenschaften aus dem Allylalkohol wiederum zu gewinnen vermochten.

Die Ansicht ist hiernach wohl nicht unberechtigt, dass der Grund der Verschiedenheit zwischen dem Tribromhydrin und Isotribromhydrin wesentlich darin zu suchen ist, dass ersteres das Radical des Glycerins, letzteres das des Allylalkohols enthält. dass aber beide in so nahem inneren, bis jetzt freilich noch nicht aufgeklärten Zusammenhange stehen, dass sie in einander überzugehen vermögen. Das gebromte Propylenbromür dagegen enthält als Radical das gebromte Propylen $C_6(H_5Br)$. Natürlich wird ihm das eine Aequivalent Brom im Radicale nach allen bisherigen Erfahrungen viel schwerer durch Silberoxyd entzogen und dafür Sauerstoff zugeführt werden können, als wenn es ausserhalb des Radicales stünde.

Welches ist nun aber das Radical des Glycerins? Seine Verbindungen und alle Analogien drängen wohl dazu, es mit Würtz ebenfalls in der Atomengruppe C_6H_5 zu suchen, ohne es indessen für identisch mit dem Allyl auszugeben. Die neuere organische Chemie hat die Gültigkeit des alten Neutralisirungsgesetzes auch für ihr Gebiet anerkannt. Zur Bildung eines neutralen Salzes gehören demnach auf ein Aequivalent Basis so viele Aequivalente einer einbasischen Säure, als auf die Basis Sauerstoffäquivalente ausserhalb ihres Radicals kommen. Die jetzt vorwiegend herrschende chemische Anschauung dehnt dieses Gesetz mit vollem Rechte sogar auf die Säuren aus, und nicht allein auf die organischen, sondern sogar auf die unorganischen*). Der Alkohol Glycerin ist unbestritten dreisäuriger Natur, er ist daher wirklich als das Trihydrat eines Aethers anzusehen, welcher nach der festgestellten Formel $C_6H_8O_6$ ausser C_6H_5 und $3HO$ drei Aequivalente Sauerstoff enthalten muss. Diese aber sind da-

*) Schiff über die Phosphorsäure-Amide. Dies. Journ. LXXI, 161.

nach als ausser dem Radicale stehend zu betrachten, welches also C_6H_5 ist. Ein andrer Grund liegt in der Beständigkeit dieses Atomencomplexes in den bekannten wirklichen Glycerinverbindungen.

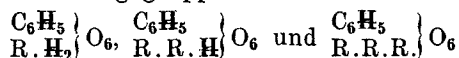
Das Befremden über die gleiche Zusammensetzung zweier so verschiedener Radicale wie das Allyl und Glyceryl, das eine gleichwerthig mit H , das andere mit H_3 , lässt sich vorläufig noch nicht heben, sondern nur mit der Voraussetzung einstweilen zurückstellen, dass ihre zur Zeit noch unbekannte innere Constitution nicht dieselbe sei. An der Möglichkeit eines derartigen Grundes kann nicht gezweifelt werden, da sich von der Constitution von Radicalen recht wohl reden lässt und auch bereits die scharfsinnigsten theoretischen Untersuchungen über derartige Verhältnisse angestellt worden sind.

Es kann nach den bisherigen Erörterungen kein Zweifel mehr darüber walten, dass das Glycerin und seine Verbindungen mit Sauerstoffsäuren dem Typus



angehört, und dass es selbst durch die Formel $\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix} \bigg\} O_6$ ausgedrückt werden muss. Unter Voraussetzung des Uebereinkommens, unter *Glyceryl* das *dreiatomige* Radical C_6H_5 verstehen zu wollen, könnte es dann einfach *Glyceriloxhydrat* benannt werden.

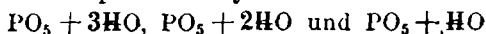
Jedes der drei Aequivalente Wasserstoff des unteren Theiles der Typenformel kann nun durch ein gleichwerthiges Radical vertreten werden. Auf diese Weise entstehen die drei Verbindungsgruppen



unter denen z. B. sämtliche bekannte, aus Vereinigung des Glycerins mit den organischen Säuren hervorgegangene Verbindungen zu begreifen sind. Die der dritten Gruppe allein enthält wahrhaft neutrale Körper, die der ersten und zweiten dagegen müssen als basische Salze angesehen werden, welche den Säuren gegenüber abermals die Rolle von Alkoholen, und zwar bezüglich eines

zweibasischen und eines einbasischen, zu spielen vermögen.

Berthelot vergleicht*) diese drei Gruppen mit den phosphorsauren Salzen und zwar mit den drei neutralen Verbindungen der drei ihrer Sättigungscapacität nach verschiedenen Phosphorsäuren, indem die einfach gesäuerten den Metaphosphaten, die zweifach gesäuerten den Pyrophosphaten und die der letzten Gruppe den Phosphaten entsprechen sollen. Es müsste danach auch das Glycerin in drei, den Phosphorsäurehydraten:

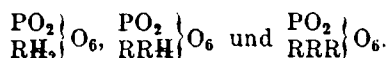


analogen, durch ein Minus von HO jedes vom vorhergehenden unterschiedenen Modificationen:



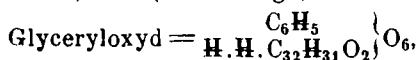
auftreten.

In der That giebt es aber nur das einzige Glycerin $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Der Vergleich mit den phosphorsauren Salzen bleibt indessen zulässig wenn nur die der dreibasischen Phosphorsäure dazu gewählt werden, denn sie sind in der That analog den Glycerinverbindungen zusammengesetzt, so dass in der Formel an der Stelle des dreiatomigen Radical C_6H_5 das ebenfalls dreiatomige *Phosphoryl* = PO_2 **) steht und die für H eintretenden Radicale die positiven von Basen sind:

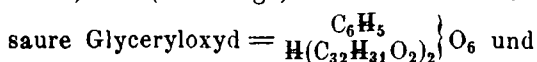


Als Beispiele für alle Glyceride mögen die palmitinsäuren Verbindungen angeführt werden. Es sind:

1) das (zweisäurige) einfach oder drittel palmitinsäure



2) das (einsäurige) zweifach oder zwei drittel palmitinsäure



*) Journ. de Pharm. et de Chim. XXXIII, 348 und dies. Journ. LXXII, 315.

**) Siehe Bestätigung dafür in Schiff's oben citirter Arbeit über die Amide der Phosphorsäure.

3) das (neutrale oder dreifach) palmitinsäure Glyceryloxyd = $3 \text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{O}_2 \left\{ \text{C}_6\text{H}_5 \right\} \text{O}_6$.

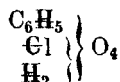
Formeln und Namen der übrigen entsprechenden Glyceride sind leicht danach zu bilden.

Interessant ist die schon gelungene Darstellung des Glyceryläthers, dessen empirische Formel Berthelot nach der angestellten Analyse auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3$ angiebt. Nach der Analogie mit den gewöhnlichen Aethern muss sie verdoppelt werden, wonach der Körper als $\left\{ \text{C}_6\text{H}_5 \right\} \text{O}_6$ anzu-
sehen ist. Eine Bestimmung seiner Dampfdichte zur Controlle ist, obgleich er leicht siedet, leider nicht vorhanden.

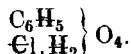
Von gleich grossem Interesse ist die von Berthelot ausgeführte Synthese einer den sogenannten gemischten Aethern entsprechenden Verbindung des Glyceryls aus Glycerin, Bromäthyl und Kalium durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° . Sie enthält $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$, ist also $\text{H} \cdot (\text{C}_4\text{H}_5)_2 \left\{ \text{C}_6\text{H}_5 \right\} \text{O}_6$, oder Diäthylglyceryloxydhydrat.

Was die Bildung der Typenformeln für Berthelot's Haloidhydrine anbelangt, so müssen hier zwei Fälle vorläufig scharf auseinander gehalten werden. Wie der Wassertypus des Aethyloxyhydrates durch ein Aequivalent Chlor unter Elimination nicht nur des mit dem Aethyl-
oxyd verbundenen Wassers, sondern auch des letzten Aequivalentes Sauerstoff, nachdem die positive Natur des Radicales durch das negative Haloid neutralisirt worden, in den Wasserstoff oder Chlorwasserstofftypus vollständig übergeht, so tritt beim Glycerin 3Cl für $3\text{HO} + 3\text{O}$ ein und es resultirt das sogenannte Trichlorhydrin, dem Typus $\left\{ \text{H}_3 \right\} \text{Cl}_3$ entsprechend. Es ist diess, den vorhin besprochenen entschieden wasserähnlichen Oxydverbindungen des Glyceryls gegenüber, ein zweiter entschiedener Fall. Nicht so die übrigen Hydrine.

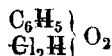
Im Monochlorhydrin wird durch ein Aequivalent Chlor nur ein Drittel des Glyceryläquivalentes zur Neutralisation gebracht. Die positive Natur der übrigen zwei Drittel wird aber nicht aufgehoben. Diese bleiben demnach mit zwei Aequivalenten Sauerstoff und zwei Wasser vereinigt; für den Wasserstoff der letzteren können daher auch zwei Aequivalente eines, oder je eines zweier Säureradicalc eintreten. Das Monochlorhydrin, auf Säuren als zweiatomiger Alkohol wirkend, wird demnach wesentlich dem Wassertypus, und zwar dem doppelten, unterzuordnen sein. Innerhalb seines Moleküles existirt aber eine Chlorverbindung, welche für sich allein, abgetrennt vom Uebrigen, dem Typus Chlorwasserstoff entspräche. Da das Monochlorhydrin beide Arten von Verbindungen vereinigt enthält, so muss seine Formel diese Vereinigung beider Typen ausdrücken. Meiner Ansicht nach entspricht dem am besten die Formel



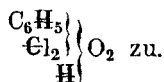
oder noch vereinfacht, freilich nicht so scharf wie jene:



Im Dichlorhydrin ist die positive Natur des dreiatomigen Radicales zu zwei Drittheilen durch 2Cl neutralisirt; nur noch zu einem Drittel erhält sie sich und wirkt daher, mit O + H₂O verbunden bleibend, als einsäurige Basis. Nach der vorhin gegebenen Entwicklung kommt ihm daher die Formel



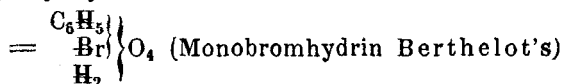
oder besser



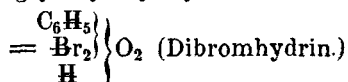
Behält man die dreiatomige Natur des Glyceryls im Gedächtniss, so glaube ich, dass für das Monochlorhydrin Berthelot's die Benennungen *Monochlorglyceryloxydhydrat*, für das Dichlorhydrin *Dichlorglyceryloxydhydrat* vollständig den Anforderungen an rationell gebildete Namen entspre-

chen. Es liegt auf der Hand, dass in ersterer Verbindung, weil zwei Drittheile des positiven Radicals nicht durch Chlor gesättigt sind, zwei Aequivalente Sauerstoff und daher nothwendig auch zwei Wasser damit vereinigt sein müssen. Ebenso unzweifelhaft liegt das bezügliche Verhältniss im Namen Dichlorglycerioxydhydrat, ohne dass die Anzahl der Sauerstoff- und Wasser-Aequivalente noch besonders genannt zu werden brauchten. Sind die Namen auch länger als die Berthelot's, so kehrt sich die neuere Chemie nicht daran, wenn sie nur möglichst auch die Natur der Verbindungen ausdrücken. Dass die in den vorgeschlagenen Namen angedeutete Nomenclatur das thut, zeigt sich in der Fähigkeit, sich beliebig über die dreisäurigen Alkohole überhaupt ausdehnen zu lassen. Es ist uns von diesen freilich noch keiner als das Glycerin bekannt, indessen kann nicht an der Auffindung anderer gezweifelt werden. Die Nomenclatur Berthelot's passt aber nur für das Glycerin. Für andere, dreisäurige Alkohole müssten daher neue Namen erfunden werden, welche wenn deren viele entdeckt würden, unmöglich einander parallel laufen könnten.

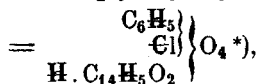
Den Chlorverbindungen entsprechen das Monobromglycerioxydhydrat



und das Dibromglycerioxydhydrat

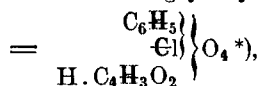


Dass diese Körper wirklich selbst die Rolle von Basen spielen, beweisen die Doppelverbindungen des Glycerins mit organischen Säuren und Holoiden. So das einfach benzoësaure Monochlorglycerioxyd

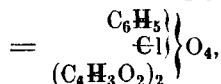


*) Berthelot, Verbindungen des Glycerins mit Säuren. *Ann. de Chim. et de Phys.* *XXI*, 216 u. dies. Journ. *LXXII*, 451.

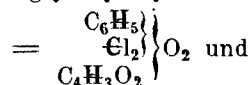
das einfach essigsaure Monochlorglycerloxyd



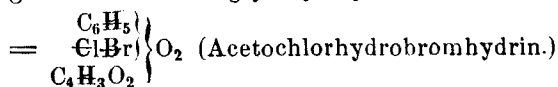
das zweifach essigsaure Monochlorglycerloxyd



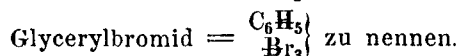
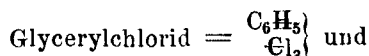
das essigsaure Dichlorglycerloxyd



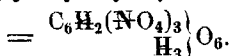
das essigsaure Chlorbromglycerloxyd



Das Trichlorhydrin und Tribromhydrin sind danach einfach



Aus dem Bisherigen ergibt sich von selbst die Formel des Trinitroglycerloxydhydrats (Trinitroglycerin)

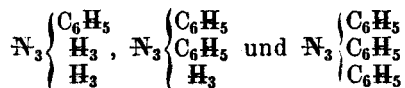


Eigenthümliche Verhältnisse treten aber wiederum auf bei den noch nicht erwähnten Verbindungsgruppen des Glycerls.

Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung von Dibromglycerloxydhydrat in absolutem Alkohol erhielt Berthelot ausser Bromammonium ein Salz, welches aus $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_4 + \text{HBr}$ bestand und bei Behandlung mit Kalilösung eine flüchtige Flüssigkeit $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_4$ lieferte, welche sich ganz wie ein Ammoniak verhielt. Er nannte sie Glyceramin. Als ein Glycerylamin in dem Sinne wie die Ammoniake der gewöhnlichen Alkoholradicale

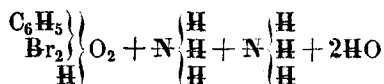
*) Berthelot et de Luca. *Journal de Pharmac. et de Chimie.* XXXIV, 19 u. dies. Journ. LXXII, 317.

kann sie nicht angesehen werden, denn diesen müssten die Formeln

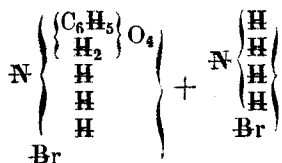


zukommen. Das Triglycerylamin könnte vielleicht auch noch durch die Formel $\text{N}, \text{C}_6\text{H}_5$ ausgedrückt werden. In Berthelot's Glycerylamin haben wir es auch mit einer Verbindung zu thun, welche auch nur ein Aequivalent Stickstoff enthält, aber nicht, wie es von vorn herein zu vermuthen stünde $\text{N}, \text{C}_6\text{H}_5$ ist, sondern noch H_4 und O_4 enthält. Diese dürfen aber durchaus nicht als Hydratwasser angesehen werden da sich mit dem neuen Körper ohne Austritt von Wasser Wasserstoffsäuren vereinigen, und z. B. die so entstandene salmiakartige Verbindung mit Platinchlorid ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_4\text{Cl}, \text{PtCl}_2$ ist. Danach muss $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_4$ ein wirkliches Ammoniak sein und diesem Typus untergeordnet werden können. Wird analog den in den Amiden der mehrbasischen Säureradiale uns bekannten Verhältnissen, angenommen, dass die ächten Amine mehrsauriger Alkoholradiale denselben Aequivalentwerth haben müssen wie diese Radiale selbst, so muss auch die Anzahl der Stickstoffäquivalente in der Verbindung dem entsprechen. Umgekehrt würde sich dann aus der Anzahl von Stickstoffäquivalenten auf den Aequivalentwerth des in derselben Verbindung existirenden Radicales schliessen lassen. Das „Glyceramin“ enthält nur 1N , das ein Atom Wasserstoff vertretende Radical kann daher auch selbst nur den Werth von 1H haben, trotz des dreiatomigen Glyceryls. Bei Formulirung der Haloidglyceride entwickelte ich die theilweise Aufhebung der positiven Natur des Radicales. Die Umstände scheinen mir hier so wie dort und auch die Formel des „Glyceramins“ aus zwei Typen, dem des Wassers und des Ammoniaks zusammengesetzt zu sein. Dafür spricht die Entstehung des Körpers aus dem Dibromglyceryloxydhydrat, in welchem die positive Natur des Radicales zu zwei Drittheilen aufgehoben und dessen positiver Aequivalentwerth daher nur $= 1\text{H}$ ist. Mit genann-

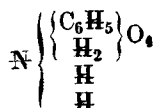
tem Werthe wird es auch im Ammoniak nur einem Aequivalent H substituirt. Die übrigen zwei Drittheile sind nun aber nicht mehr mit dem Brom verbunden, dieses wird vielmehr vollständig dazu verwandt, die entstehenden beiden Ammoniummoleküle zu sättigen, und wieder durch $2(\text{O} + \text{H}\text{Q})$ ersetzt.



wird dabei zu

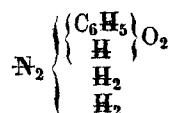


Bei der Behandlung der ersteren Ammonium-Brom-Verbindung mit Kali kann daraus nur das Ammoniak



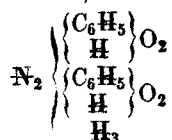
entstehen, dieses aber ist $= \text{C}_6\text{H}_9\text{N}\text{O}_4$, der von Berthelot aufgestellten empirischen Formel. Ich bin mir wohl bewusst, dass die von mir gegebene Formel keinen sicheren Werth hat, der ihr nur dann erst beigelegt werden kann, wenn ähnliche Verbindungen bekannt werden, durch welche die Grundvoraussetzung auf die sie gebaut ist, Bestätigung findet, dass nämlich $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_4$ mit 1H gleichwerthig ist und diesem substituirt werden kann. Es wäre ja nicht unmöglich wiewohl es unwahrscheinlich ist, dass die empirische Formel Berthelot's für das Glyceramin sich als unrichtig erweist. Vorläufig aber besteht sie für uns und lässt sich von auch sonst bestätigten Gesichtspunkten aus, auf die angegebene Weise gestalten. Es mögen nun demselben Bildungsgesetz folgende Verbindungen gesucht werden. Gelänge es ein Ammoniak von der empirischen Formel $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$ darzustellen, so würde dieser Fund meiner

Ansicht Bestätigung sein. Die neue Verbindung würde zu ihrem natürlichsten Ausdruck die Formel



haben.

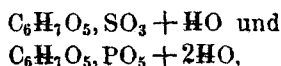
Ebenso könnte ein Ammoniak aus $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2$ als einfachsten empirischen Ausdruck bestehen, dessen Aequivalent aber zu verdoppeln wäre, da die rationelle Formel



sein müsste.

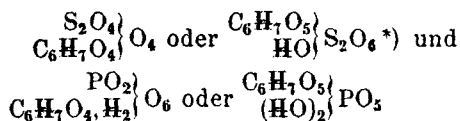
Nach dem angedeuteten Bildungsschema würde das Glyceryl neun ächte Ammoniake, in welchen nur die Elemente N, H, C und O auftreten, bilden können. Die zweisäurigen Alkohole müssten ebenso sechs ammoniakartige Verbindungen geben; von den einsäurigen kennen wir drei. Diese Zahlen würden danach im Zusammenhange mit dem Atomwerth der betreffenden Radicale stehen, d. h. sie wären stets das dreifache der Werthzahl. Ausserdem sind noch eine grosse Anzahl derartiger Verbindungen denkbar, welche durch Veränderungen innerhalb der Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$ selbst durch Substitution oder Eintreten von Haloiden zu Stande kommen.

Die rationelle Gestaltung der empirischen Formeln der Glycerinschwefelsäure und Glycerinphosphorsäure ist bisher nur der Pelouze'schen Glycerintheorie möglich gewesen, welche annahm, das einatomige Radical Glyceryl $= \text{C}_6\text{H}_7$ bilde mit O_5 seinen Aether, der seinerseits mit HO vereinigt den Alkohol gebe. Die beiden Glycerinsäuren sind danach der Aetherschwefelsäure und Aetherphosphorsäure völlig analog entstanden zu denken, denn ihre Formeln sind:

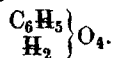


so dass auf diese Weise eine einbasische und eine zwei-basische Säure entstehen.

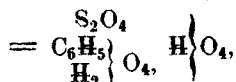
Nach der Typentheorie liessen beide sich nur dann einfach formuliren, wenn angenommen würde, das Radical des Glycerins sei $C_6H_7O_4$. Unter dieser Voraussetzung wären die Formeln:



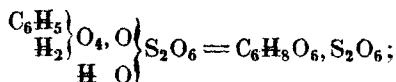
Dass die Gruppe $C_6H_7O_4$ in beiden Fällen ein Aequivalent H vertritt, ist wohl nach der einbasischen Natur der Glycerinschwefelsäure und der zweibasischen der Glycerinphosphorsäure, nach der Analogie in Bildung und synthetischer Gleichung mit den entsprechenden Aethylverbindungen nicht zu bezweifeln. Wie diess aber stattfinden kann, dazu giebt meine beim „Glyceramin“ entwickelte Anschauung, die ich hier wiederum bestätigt finde, den Schlüssel. Das dreiatomige Radical Glyceryl ist zu zwei Drittel seines positiven Werthes neutralisirt und wirkt, in Verbindung mit $O_2 + H_2O_2$ einatomig als



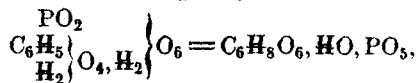
Danach ist die Formel der Glycerinschwefelsäure



worin H durch ein Aequivalent eines positiven Radicales unter Bildung eines neutralen Salzes vertreten werden kann; oder



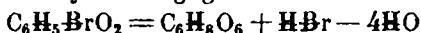
die Formel der Glycerinphosphorsäure:



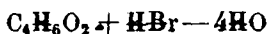
*) Eine oft benutzte Darstellungsweise der Aetherschwefelsäuren.

aus welcher durch Substitution von H_2 durch zwei Aequivalente eines positiven Radicales die eines neutralen Salzes wird.

Es bleiben noch einige aus dem Glycerin von Berthelot und de Luca dargestellte Verbindungen*) zur Besprechung übrig, über deren Natur wenig mehr bekannt ist, als ihre empirischen Formeln und gewöhnlichsten physikalischen Eigenschaften. Ihre Entstehungsweise spottet aller Analogien. Dass solche gar nicht vorhanden sein können zeigt übrigens der erste Blick auf die synthetischen Gleichungen besagter Körper und die Formeln der einsäurigen Alkohole. Ausdrücke, wie der von Berthelot für das Epibromhydrin angegebene



sind für die einsäurigen Alkohole geradezu unmöglich, denn



ist ein Unding.

Noch unmöglicher sind aber Gleichungen, wie die für das Hemibromhydrin:

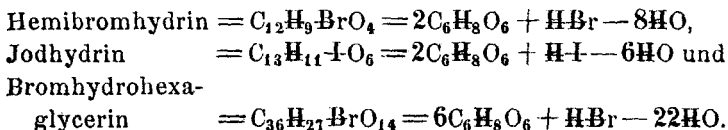


welche Berthelot übrigens selbst für zweifelhaft erklärt, auf die bekannten Alkohole anzuwenden. Die gewöhnlichen Mittel für rationelle Formulirung fehlen hier überhaupt gänzlich, denn auch Dampfdichtigkeitsbestimmungen sind nicht angestellt worden mit Ausnahme der des Epibromhydrins, welche übrigens sehr weit von der berechneten absteht (ber.: 4,66; gef.: 5,78). Berthelot erklärt diese Differenz als Folge der dem Condensationspunkte (138°) zu nahen Versuchs-Temperatur (178°). Einen geringen Einblick in die innere Constitution dieser Verbindungen lässt allein die Beobachtung zu, dass alle bei Erhitzung mit einem Silbersalze Glycerin zu regeneriren vermögen. Dem ist zu entnehmen, dass sie auch das Radical Glyceryl enthalten; ob aber einzig und allein, oder ob auch andere durch Umsetzungen entstandene, das

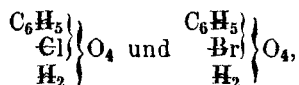
*) *Ann. de Chim. et de Phys.* XLVIII, und *Journ. de Pharm. et de Chim.* XXXIV, 19 u. dies. Journ. LXX, 360 u. LXXII, 317.

ist nicht klar. Es würden dazu nicht nur qualitative, sondern vor allen Dingen quantitative Restitutionsversuche gehören. Ergäben sie mit Sicherheit, dass aller Kohlenstoff der Verbindungen sich im Glycerin wieder findet so könnte angenommen werden, dass nur Glyceryl ihr organisches Radical wäre. Nach den empirischen Formeln scheint diess aber manchmal geradezu unmöglich zu sein.

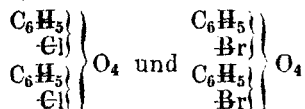
Das in diesen letzteren Körpern durch die Forschung zum ersten Male berührte Gebiet verlangt noch weiterer Bebauung, ehe unsere Ansichten darüber zu einiger Sicherheit gelangen können. Vorläufig lässt sich bei mehreren nicht einmal irgend eine entfernt wahrscheinliche Ansicht in Bezug auf ihre innere Constitution aussprechen; so namentlich beim



Eher einer Formulirung fähig sind das Epichlorhydrin $= \text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}_2$ und Epibromhydrin $= \text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}_2$. Tritt zu dem dreiatomigen Radicale Glyceryl im Glycerin ein Aequivalent Chlor oder Brom, so wissen wir, dass das Monochlorglyceryloxydhydrat oder die entsprechende Bromverbindung entstehen:



in welchen $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array}$ gleichwertig ist mit H_2 . Tritt dieser selbige Atomcomplex in den obigen Formeln für H_2 des Hydratwassers ein, so entstehen

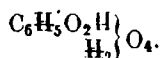


Die von Berthelot gegebenen empirischen Formeln müssten dann freilich verdoppelt werden, wozu die Dampfdichtbestimmung des „Epibromhydrins“ noch weniger als zur einfachen Formel passen würde. Erwies sich der an-

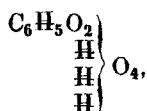
gegebene mögliche Zusammenhang als richtig, so wären Epibrom- und Epichlorhydrin als die Aether der zweiatomigen alkoholartigen Verbindungen, aus welchen sie sich ableiten lassen, anzusehen und könnten Monochlorglycerioxyd und Monobromglycerioxyd genannt werden.

Mit der vorstehenden Entwicklung meiner theoretischen Ansichten über das Glycerin und seine Verbindungen, glaube ich in der That mit vollem Rechte über die früheren Glycerintheorien, deren Hauptschwächen ich kurz charakterisirte, hinausgegangen zu sein. Es bleibt mir nur noch eine gedrängte Kritik der Gerhardt'schen Anschauungsweise, welche gegenwärtig vielleicht die verbreitetste ist, übrig.

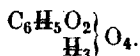
Gerhardt stellt das Glycerin und die Fette unter den zweifachen Wassertypus, nimmt aber darin kein zweiatomiges, sondern nur ein einatomiges Radical, $C_6H_5O_2$, an. Wenn die an und für sich schon logisch richtige Ansicht gelten soll, und bis heute hat sie stets durch die empirischen Erfahrungen Bestätigung gefunden, dass in jeder Verbindung beide Seiten (die negative und positive) ihrem Atomenwerthe nach gleich sein müssen, so könnte nach Gerhardt's Annahme des einatomigen Radicales $C_6H_5O_2$ im Glycerin die Formel dieses Körpers nur so ausgedrückt werden, dass eins der drei nicht zum Radicale gehörenden Wasserstoffäquivalente auf der positiven Seite stünde. Sie erhielte also folgende Form:



Danach könnten nur die beiden auf der negativen Seite stehenden Äquivalente Wasserstoff durch Säureradicaler ersetzt werden, dem mit dem „Glyceryl“ näher vergesellschafteten H aber könnte höchstens ein positives Radical von gleichartigem Werthe substituirt werden. Die Erfahrung lehrt aber, dass auch das letztere durch ein Säureradical vertretbar ist, es also nicht der positiven Seite der Verbindung angehören kann, sondern von ihr getrennt und den übrigen $2H$ beigesellt werden muss. Gerhardt schreibt daher seine Glycerinformel:



ihr kürzester und dabei völlig richtiger Ausdruck aber würde sein:

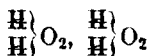


Man wäre in Folge davon genöthigt, auch einen Typus

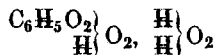


gelten zu lassen — eine Annahme, welche nicht wohl zulässig ist, da sie der negativen Seite der Verbindung ein ungeheures Uebergewicht giebt und damit die atome Gleichwerthigkeit beider Seiten völlig aufhebt.

Limpricht hat*) dieselbe dadurch zu retten gesucht, dass er unter Beibehaltung des Radicales $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ die ganze Formel in zwei Hälften zerlegt, dem Glycerin also dem Typus



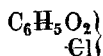
giebt. Nach ihm ist dasselbe nämlich als



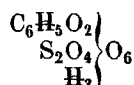
zu bezeichnen. Der Gewinn seiner Auffassung gegenüber der Gerhardt'schen wird aber durch einen neuen Uebelstand völlig aufgehoben. Die beiden, neben dem eigentlichen Glyceryloxydhydrat herlaufenden Aequivalente Wasser stehen nämlich in gar keinem nothwendigen Zusammenhange mit dem eigentlichen Kerne des Ganzen, welcher vielmehr seinen vollen Abschluss schon in sich haben muss und zu seiner Existenz des Anhängsels gar nicht bedürftig sein kann. Dieses könnte folgerichtig keine andere Rolle als die von Krystallwasser spielen und müsste abgelöst werden können ohne eine Zerstörung des Radicales zur Folge zu haben. Ebenso bei den Säureverbindungen. Das Diacetin z. B. wäre nichts anderes als eine lose Verbindung zwischen essigsäurem Glyceryloxyd

*) Grundriss der organischen Chemie S. 302.

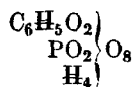
und Essigsäurehydrat, das Triacetin eine eben solche zwischen dem wirklichen Salze und Essigsäureanhydrid — Annahmen, welche mit der wirklichen Natur der Verbindungen nicht zu vereinigen sind. Ueberhaupt gehen die erwähnten Widersprüche durch die Formeln aller Glyceride, welche vor der Vollendung der Werke von Gerhardt und Limpricht bekannt waren. Ausgenommen allein ist das Epichlorhydrin, welches danach als die einfache Chlorverbindung des Radicales anzusehen ist:



Auch die Gerhardt'schen Formeln für die Glycerinschwefelsäure und Glycerinphosphorsäure entbehren der Uebereinstimmung mit allen empirischen Erfahrungen ganz. Man begreift nicht, warum die Sulfoglycerinsäure nach dem Ausdrücke

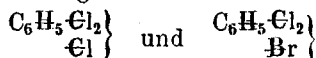


einbasisch und nicht vielmehr dreibasisch, die Phosphoglycerinsäure



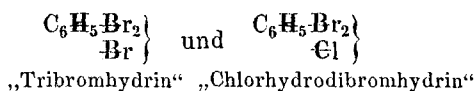
zweibasisch und nicht vierbasisch ist.

Alles Angeführte zusammengefasst genügt meiner Ueberzeugung nach, um die Glycerintheorie Gerhardt's von Anfang an unhaltbar zu machen, selbst wenn späterhin nicht noch Trichlorhydrin, Tribromhydrin und die diesen analogen zwei Doppelverbindungen entdeckt worden wären. Es bleibt unter der Annahme von $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ als Radical des Glycerins für sie keine andere Wahl übrig, als sie als einfache Haloidverbindungen eines durch Vertretung von O_2 durch 2 Aequivalente Haloid entstandenen Radicales anzusehen. Ist dasselbe $= \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2$, so kann es die beiden Verbindungen

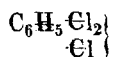


„Trichlorhydrin“ „Dichlorhydrobromhydrin“

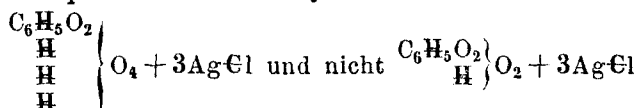
geben. Ist es dagegen $= \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2$, so entstehen daraus:



Die einfache Substitution von Sauerstoff durch Chlor ist uns indessen ein unbekannter Vorgang, namentlich aber wenn dieselbe innerhalb des Radicales geschieht. Vorausgesetzt trotzdem die Möglichkeit, so muss die Leichtigkeit, mit welcher das Glycerin aus den erwähnten Verbindungen regenerirt werden kann, Verwunderung erregen; während es gar nicht überrascht, wenn das *ausser* dem Radical stehende Chlor sich leicht gegen den Sauerstoff des Silberoxydes austauschen lässt. Ueberdiess bleibt bei der Formel



die Naturnothwendigkeit, mit welcher bei Behandlung mit drei Aequivalenten Silberoxyd und Wasser stets



mit Uebriglassen von 2HO entsteht, ganz ohne Begründung und ist vorläufig unbegreiflich.

Nach der durch die vorangegangenen kritischen Betrachtungen, meiner Ansicht nach, gerechtfertigten Beseitigung aller bisher aufgestellten theoretischen Betrachtungsweisen des Glycerins und seiner Derivate fasse ich noch einmal die Hauptmomente meiner Theorie dieser wichtigen Verbindungen in Kürze zusammen.

Mit Würtz muss in dem von Berthelot zuerst als dreisäurigen Alkohol bezeichneten Glycerin das dreiatomige Radical *Glyceryl* = C_6H_5 angenommen werden. Alle Verbindungen seines Oxydes mit Wasser und einbasischen

Säuren sind demzufolge dem Typus $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_6$ unterzuordnen.

Die Art und Weise ihrer Formulirung ergibt sich ohne Weiteres nach den für den dreifachen Wassertypus von der Typentheorie schon anerkannten Gesetzen. Unter den drei verschiedenen Arten der den Säureäthern der gewöhn-

lichen Alkohole entsprechenden Glyceride sind diejenigen die chemisch neutralen, welche drei Aequivalente des einatomigen Säureradicales enthalten. Das von der unorganischen Chemie aufgestellte Basicitätsgesetz findet daher seinem Wesen nach auch in der organischen Chemie volle Bestätigung.

Mit ihm im Einklange steht die von mir oben ermittelte theilweise Neutralisirung der dreiatomigen positiven Natur des Glyceryls. Die durch eine solche entstehenden Verbindungen finden ihren graphischen Ausdruck in der von mir angegebenen Vereinigung mehrerer verschiedener Typen zu einem Formelausdruck.

Wird die positive Natur des Glyceryls zu einem oder zwei Dritttheilen durch ein oder zwei Aequivalente der Haloiden aufgehoben, so ist diese Verbindung einem nicht zur Vollendung gekommenen Chlorwasserstofftypus unterzuordnen, der sich seine Neutralisirung naturnothwendiger Weise durch Eintreten in einen anderen Typus suchen muss. Die bisher bekannten hierher gehörigen Gesamtverbindungen gehören bezüglich dem doppelten oder einfachen Wassertypus an. Innerhalb derselben gehen die Substitutionen des Wasserstoffs nach denselben Gesetzen wie gewöhnlich vor sich.

Dem vollkommenen Chlorwasserstofftypus gehören unter den bis jetzt bekannten Glyceriden vier Verbindungen an. Es sind diejenigen, in welchen das Radical Glyceryl mit drei Aequivalenten Haloid vereinigt ist.

Die theilweise Neutralisation der positiven Natur des Glyceryls kann auch nach dem unvollkommen durchgeführten Wassertypus vor sich gehen. In dieser Form kann das Radical in dem Typus Ammoniak den Wasserstoff vertreten und findet sich auch in den Aethersäuren der einatomigen Alkohole entsprechenden sauren Verbindungen: Sulfoglycerinsäure und Phosphoglycerinsäure.

Von den von mir gegebenen Gesichtspunkten aus lassen sich nach den Regeln der Analogie die Formeln einer grossen Zahl von noch unbekannten Glyceriden

construiren, durch welche die wahrscheinlich zum Ziele führenden Bildungsweisen (namentlich was die ammoniakartigen Verbindungen anbelangt) angedeutet werden.

XXVII.

Zur Theorie der Polyammoniake.

Von

A. W. Hofmann.

(A. d. Ber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. Mai 1859.)

Phosphorreihe.

Bei der weiteren Ausführung einer Untersuchung über die mehrsäurigen Stickstoffbasen, die mich seit längerer Zeit beschäftigt, bin ich auf höchst complicirte Reactionen gestossen, deren Entwirrung durch die Anzahl und Analogie der gebildeten Producte unerquicklich erschwert ist. Um den Faden der Theorie nicht zu verlieren, habe ich für den Augenblick die Stickstoffreihe verlassen und mich mit den Phosphorbasen, zumal dem Triäthylphosphin beschäftigt, dessen rasche und scharfe Reactionen zugänglichere Resultate versprochen.

Das Triäthylphosphin hat meine Erwartungen nicht getäuscht. Die Reactionen dieses bemerkenswerthen Körpers sind in der That so glatt, die Charaktere der Verbindungen, die sich in ihnen bilden, so ausgebildet und scharf gezeichnet, dass ein eingehendes Studium derselben nicht fehlen kann die Theorie der polyatomen Basen in allgemeinerer Weise zu präcisiren.

Einwirkung des Aethylendibromürs auf das Triäthylphosphin.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirken die beiden Körper nur langsam aufeinander ein, allein schon bei gelindem Erwärmen findet eine lebhafte Reaction statt und die