ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

Cl. Bandes drittes Heft.

Ueber die rationelle Zusammensetzung der fetten und aromatischen Säuren, Aldehyde, Acetone u. s. w., und ihre Beziehungen zur Kohlensäure;

von *Hermann Kolbe*.

Im Jahre 1848 *) habe ich zuerst die Ansicht ausgesprochen, daß in der Ameisensäure, Essigsäure und den fetten Säuren überhaupt, gepaarte Radicale existiren, welche zwei Atome Kohlenstoff als gemeinschaftlichen Bestandtheil, anderseits 1 Atom Wasserstoff oder Methyl, Aethyl, überhaupt die Aetherradiale als Paarlinge von C_2 enthalten. Zu gleicher Zeit äufserte ich die Meinung, daß auch das Kakodyl ein solches gepaartes Radical sei, nämlich aus 1 Atom Arsen und 2 Atom Methyl bestehe $(C_2H_3)_2As$, daß ferner in der Methyl- und Aethyldithionsäure gepaarte Schwefelradicale $(C_2H_3)_2S_2$ und $(C_4H_5)_2S_2$ anzunehmen seien, und daß auch noch andere Elemente, wie Selen, Phosphor und Antimon, fähig sein möchten, ähnliche gepaarte Radicale zu bilden.

Diese letzte Vermuthung hat sich im weitesten Umfange bestätigt. Fast unmittelbar folgte die Entdeckung des Methyl- und Aethylzinks, des Aethylzinns u. s. w. von Frankland,

*) Handwörterbuch d. Chemie Bd. III. Art. *Formeln, chemische*, S. 177, *Formyl*, S. 185 und *gepaarte Verbindungen*, S. 442 ff. — Später ausführlicher in diesen Annalen LXXV, 211 ff.

dann die des Methylanlimons von Löwig, später die des Aethyltellurs und Methylselens von Wöhler u. a. m. — Dafs diese organischen gepaarten Radicale eben die Constitution haben, wie ich sie bei dem Acetyl supponire, erhellt insbesondere aus ihrer Bildungsweise, da sie sich durch einfache oder doppelte Zersetzung aus ihren näheren Bestandtheilen unmittelbar zusammensetzen lassen. Wenn es gelänge, auf analoge Weise durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Kohleisen FeC_2 ein Radical von der Zusammensetzung $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2$ hervorzubringen, welches sich direct mit Sauerstoff zu Essigsäure vereinigte, so würde Niemand Bedenken tragen, dieses Radical als das Acetylradical anzusprechen, und das Acetyl dem Methylquecksilber, Aethylzinn u. a. an die Seite zu stellen.

Inzwischen hat Frankland in einer seiner Abhandlungen *) einen Gedanken ausgesprochen, welcher weiter ausgeführt sehr fruchtbringend zu werden verspricht, zunächst auch unsere Ansichten über die chemische Constitution der fetten und analoger Säuren, Aldehyde, Acetone u. s. w. in sehr interessanter Weise modificiren wird. Frankland hat nämlich a. a. O. darauf aufmerksam gemacht, dafs die organischen gepaarten Metallradicale für Sauerstoff, Chlor und ähnliche Elemente stets eine geringere Sättigungscapacität haben, als die Metalle im nicht gepaarten freien Zustande, und dafs hier eine bestimmte Gesetzmässigkeit obwalte. Diese Gesetzmässigkeit offenbart sich seiner Ansicht nach in folgenden Punkten.

Ein jedes Metall (überhaupt wohl jedes Element), welches sich mit Wasserstoff oder Methyl, Aethyl u. s. w. zu einem gepaarten Radical vereinigt, gewinnt dadurch überhaupt nicht blofs einen stärkeren positiven Character, als es in nicht

*) Diese Annalen LXXXV, 364 ff.

gepaarter Verbindung hat, sondern es wächst derselbe auch mit jedem Atom Wasserstoff, Methyl u. s. w., welches in das gepaarte Radical mehr eintritt.

Die Zahl der Atome der negativen Elemente, womit sich ein gepaartes Radical vereinigt, ist immer abhängig von der Zahl der Atome der positiven Elemente, welche in jener Verbindung vorhanden sind. Beide, Sauerstoff und Methyl z. B. in dem Kakodyloxyd und der Kakodylsäure, ergänzen sich in der Weise, daß ihre Summe gleich ist der Zahl von Sauerstoffatomen in demjenigen Oxyd des Arsens (arsenige Säure und Arsensäure), wovon das Kakodyloxyd und die Kakodylsäure die Analoga sind. Selbstverständlich ist daher die Summe der positiven und negativen Elemente, welche wir in der Verbindung eines gepaarten Radicals antreffen, niemals größer, als die höchste Zahl der Sauerstoff- (oder Chlor- u. s. w.) Atome, welche das betreffende Element im ungepaarten Zustande aufzunehmen vermag. Das Triäthylantimonoxyd $(C_4H_5)_3SbO_2$ und das Teträthylantimonoxvd $(C_4H_5)_4SbO$ entsprechen der Antimonsäure, das Aethylzinnoxvd $(C_4H_5)SnO$ dem Zinnoxvd, das Methylzink $(C_2H_3)Zn$ dem Zinkoxyd. Besonders bei letzterem, dem Methylzink, ist es interessant zu beobachten, daß es bei seiner großen Affinität zum Sauerstoff sich mit diesem doch nicht, wie z. B. das Aethylzinn, zu einem basischen Oxyd verbinden kann, und zwar deshalb nicht, weil das Zink auch von den negativen Elementen nicht mehr als ein Atom sättigt.

Frankland findet für jene merkwürdigen Thatsachen eine Erklärung in der Annahme, daß die Affinität (Sättigungscapacität) z. B. des Antimons in der Antimonsäure, dem Triäthylantimonoxvd und Teträthylantimonoxvd, in dem Antimonoxvd und Triäthylantimon, so wie die des Zinns im Zinnoxvd und Aethylzinnoxvd, überhaupt die Sättigungscapacität der in ähnlicher Verbindungsweise auftretenden Elemente

stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome *ohne Rücksicht auf den chemischen Character derselben befriedigt werde*. Ich selbst hatte den Sinn dieser Vorstellungsweise, als ich mich vor einiger Zeit (in meinem Lehrbuch der organischen Chemie S. 23) darüber aussprach, damals nicht ganz richtig aufgefaßt. Die dadurch veranlaßten Erörterungen führten indess bald eine völlige Uebereinstimmung unserer Ansichten im obigen Sinne herbei.

Wir sind der Ansicht, daß in den Oxyden *) der Metalle einzelne, mitunter auch alle Sauerstoffatome durch eben so viele Atome eines positiven Elements, z. B. Wasserstoff, Methyl, vielleicht auch durch die sauerstoffhaltigen Säureradiale ersetzt werden können, und daß in Folge dieser merkwürdigen Substitution neue conjugirte Verbindungen entstehen, welche sich als die Oxyde selbstständiger conjugirter Radiale (Kakodyl, Aethylzinn, Methylantimon u. s. w.) darstellen, oder wenn aller Sauerstoff substituirt ist, bald die Radiale selbst (Trimethylantimon) bald Hydrüre, Methylüre u. s. w. (Methylzink, Kupferwasserstoff) sind. Stets nehmen die positiven Eigenschaften eines Elements, welches sich mit Wasserstoff, Methyl und ähnlichen positiven Radicalen in obiger Weise verbindet, in erheblicher Weise zu. In gleicher Weise nimmt die Sättigungscapacität der mehrere Sauerstoffatome enthaltenden Oxyde, wenn sie Basen sind den Säuren gegenüber, wenn sie Säuren sind den Basen gegenüber, ab. Das Zinnoxid (SnO_2) ist eine schwache Basis und sättigt zwei Säureatome, das Aethylzinnoxid (C_4H_5)SnO hat stark basische Eigenschaften, und verbindet sich nur mit ein Atom Säure zu einem neutralen Salze. Die dreibasische Arsensäure ($3 \text{HO}, \text{AsO}_5$) wird dadurch, daß sie zwei Atome Sauerstoff gegen zwei Atome Methyl austauscht, zu der einbasischen

*) Selbstverständlich gilt dasselbe von den Sulfiden, Chloriden u. s. w.

Kakodylsäure HO , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsO}_3$ (Dimethylarsensäure). In ähnlicher Weise entsteht aus der dreibasischen Phosphorsäure, wenn für ein Atom Sauerstoff ein Atom Wasserstoff eintritt, die zweibasische „phosphorige Säure“ genannte Hydrophosphorsäure: 2HO , HPO_4 , und durch weiteren Austausch eines zweiten Sauerstoffatoms gegen ein zweites Wasserstoffatom die einbasische Dihydrophosphorsäure: HO , H_2PO_3 (unterphosphorige Säure); und es läßt sich weiter schließen, daß die noch unbekannte Verbindung H_3PO_2 ein indifferenten Körper ist, oder höchstens sehr schwache basische Eigenschaften hat, das dem Ammoniumoxyd entsprechende weitere Substitutionsproduct H_4PO basische Eigenschaften besitzt.

Da, wie aus Wöhler's Untersuchungen sich ergibt, das Selen und Tellur mit den Aetherradicalen ähnliche conjugirte Radicale liefern, wie die Metalle, wie ferner Phosphor und Stickstoff, so läßt sich als gewiß annehmen, daß auch conjugirte Schwefelradicale existiren. Wir sind der Ansicht, daß die sogenannten gepaarten Unterschweifelsäuren, Methylthionsäure, Phenylthionsäure, Naphtylthionsäure ff., Sauerstoffverbindungen solcher freilich noch nicht isolirter conjugirter Schwefelradicale sind, welche aus zwei Atomen Schwefel mit einem Atom Aetherradical combinirt bestehen, und daß solche Säuren, z. B. die einbasische Methylschwefelsäure HO , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Methylthionsäure) zu der zweibasischen Schwefelsäure 2HO , S_2O_6 , in dem nämlichen Verhältnisse stehen, wie die einbasische Dimethylarsensäure HO , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsO}_3$ zur dreibasischen Arsensäure 3HO , AsO_3 . Mit dem Eintritt von einem Atom Methyl für eins der sechs Sauerstoffatome jener Schwefelsäure hat letztere die Fähigkeit verloren, mehr als ein Basisatom zu neutralisiren *).

*) Die durch Hinzutreten von 2 Atomen wasserfreier Schwefelsäure 2SO_3 zu der Methylschwefelsäure HO , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{O}_3$ entstehende,

Mit der Annahme eines conjugirten Schwefelradicals von der Form $(C_2H_3)S_2$ in der Methylthionsäure steht keineswegs die allgemeinere Vorstellungsweise im Widerspruch, daß nämlich die Methylthionsäure eine Schwefelsäure S_2O_6 sei, welche an der Stelle von einem Atom Sauerstoff ein Atom Methyl aufgenommen habe und damit zur einbasischen Säure geworden sei. Uebrigens kann man sehr wohl die letztere adoptiren, ohne zugleich der ersteren beizupflichten. Wir sind der Ansicht, daß gleich wie die Kakodylsäure als Arsensäure anzusprechen ist, worin zwei Atome Sauerstoff durch zwei Atome Methyl substituirt sind, dabei aber zugleich die Verbindung von zwei Atomen Methyl und einem Atom Arsen als selbstständiges Radical enthält, so auch die Methylthionsäure, durch ähnlichen Substitutionsproceß aus Schwefelsäure entstanden und noch dem Schwefelsäuretypus zugehörend, das conjugirte Radical $(C_2H_3)S_2$ als neuen Angriffspunkt den Verwandtschaftskräften darbietet.

Die obigen Betrachtungen leiteten uns auf den Gedanken, daß in ähnlicher Weise auch bei der Kohlensäure einzelne Sauerstoffatome durch Wasserstoff und Aetherradical möchten substituirt werden können. Denkt man sich in C_2O_4 zunächst ein Atom Sauerstoff gegen Wasserstoff, Methyl, Aethyl u. s. f. ausgetauscht, so resultiren die fetten Säuren. Eben

von Hofmann entdeckte zweibasische Säure von der Zusammensetzung $2 HO, C_2H_2S_4O_{10}$ halte ich für eine Doppelsäure von ähnlicher Constitution, wie ich der Benzoëschwefelsäure und Essigschwefelsäure beilege (vgl. diese Annalen LXXVI, 29) :

so lassen sich auch die Säuren der Reihe $\text{HO}, \text{C}_x\text{H}_{x-3}\text{O}_3$ (Acrylsäure u. s. w.), ferner die sogenannten aromatischen Säuren (Benzoësäure u. s. w.) und andere einbasische Säuren von analoger Zusammensetzung auf die Kohlensäure zurückführen. Die Frage, ob die bezeichneten Säuren zur Kohlensäure wirklich in der nämlichen Beziehung stehen, wie die Methylthion- säure zur Schwefelsäure, die Kakodylsäure zur Arsensäure oder das Aethylzinnoxyd zum Zinnoxyd, ist in der That wichtig genug, um einer sorgfältigen Prüfung unterzogen zu werden.

Wenn schon die Masse bekannter Thatsachen, welche hinsichtlich der Bildungsweise und des chemischen Verhaltens der fetten und aromatischen Säuren vorliegen, ein überaus günstiges Zeugniß für jene Ansicht ablegen, so halten wir doch den Beweis ihrer Richtigkeit erst dann gegeben, wenn es gelingt, diese Säuren direct aus Kohlensäure zu erzeugen. In dieser Richtung bewegen sich die Versuche über die Bildung organischer Verbindungen aus Kohlensäure, Chlorkohlenoxyd, Schwefelkohlenstoff und anderen einfachen unorganischen Substanzen, mit deren Ausführung wir seit geraumer Zeit beschäftigt sind und deren Resultate wir bald hoffen mittheilen zu können.

Es mögen hier noch einige Bemerkungen darüber Platz finden, welche andere Körperklassen wir uns zur Kohlensäure in ähnlicher Beziehung stehend denken, wie die obigen Säuren; ich bemerke zur Erklärung der nachstehenden Formeln, daß wir die chemischen Zeichen derjenigen positiven Elemente, welche in einer unorganischen Sauerstoffverbindung einzelne Sauerstoffatome substituiren, stets zur Linken des Zeichens für das Radical des unorganischen Oxyds setzen.

Wir schreiben die Formel der Dimethylarsensäure : $\text{HO}, (\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{AsO}_3$ (nicht $\text{HO}, \text{As}\left\{\begin{smallmatrix} (\text{C}_2\text{H}_3)_2 \\ \text{O}_3 \end{smallmatrix}\right\}$), und behalten dem

entsprechend für die Methylkohlenensäure (Essigsäure) die bisherige Formel $\text{HO}, (\text{C}_2\text{H}_3)\text{C}_2\text{O}_3$, bei, da wir glauben, daß hierdurch die Formeln an Uebersichtlichkeit gewinnen.

Wir sind der Ansicht, daß in der Kohlenensäure C_2O_4 noch ein zweites Sauerstoffatom durch positive Radicale substituirt werden kann, wodurch dann, nachdem in Folge der Vertretung des ersten Sauerstoffatoms die zweibasische Kohlenensäure bereits zu einer einbasischen Säure geworden ist, ein indifferenter Körper entsteht. Ist das das zweite Sauerstoffatom substituierende Element Wasserstoff, so resultirt ein Aldehyd, ist dasselbe, wie das erste, ein Aetherradical, so geht aus der Kohlenensäure ein Aceton hervor.

Es deriviren aus der zweibasischen :

2 $\text{HO}, \text{C}_2\text{O}_4$ Carbonsäure (Kohlenensäure) :

Einbasische Säuren
 $\text{HO}, (\text{C}_2\text{H}_3)\text{C}_2\text{O}_3$
 Methylcarbonsäure
 (Essigsäure)

$\text{HO}, (\text{C}_{12}\text{H}_5)\text{C}_2\text{O}_3$
 Phenylcarbonsäure
 (Benzoësäure)
 u. s. w.

Aldehyde
 $\text{C}_2\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \right.$
 Methylhydro-
 carbonoxyd
 (Aldehyd)
 $\text{C}_{12}\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \right.$
 Phenylhydro-
 carbonoxyd
 (Benzoylwasserstoff)
 u. s. w.

Acetone
 $\text{C}_2\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{array} \right.$
 Dimethyl-
 carbonoxyd
 (Aceton)
 $\text{C}_{12}\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{C}_{12}\text{H}_5 \end{array} \right.$
 Diphenyl-
 carbonoxyd
 (Benzophenon)
 u. s. w.

Verschiedene Eigenschaften der Kohlenensäure, insbesondere auch ihre Beziehungen zum Kohlenoxyd und Chlorkohlenoxyd, lassen leicht erkennen, daß sie zwei Sauerstoffatome, und zwar die beiden, welche bereits in der niederen Oxydationsstufe, dem Kohlenoxyd C_2O_2 , vorhanden sind, fester gebunden enthält, als die beiden anderen. Hiermit ganz in Uebereinstimmung finden wir auch bei denjenigen Carbonsäuren, in welchen das eine dieser beiden loser gebundenen Sauerstoffatome bereits durch ein positives Radical substituirt ist, daß von den übrigen drei Sauerstoffatomen noch eins

sich leichter als die beiden anderen, besonders durch negative Elemente, austauschen läßt, z. B. in der Essigsäure, wenn sie in Sulfacetssäure $\text{HS}, (\text{C}_2\text{H}_3)\text{C}_2\text{O}_2\text{S}$, oder in Acetoxychlorid $(\text{C}_2\text{H}_3)\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}$ übergeht. Es ist interessant, hier zu verfolgen, wie aus der zweibasischen Kohlensäure, nach Substitution eines der vier Sauerstoffatome durch irgend ein positives Element, einbasische saure Oxyde neuer sauerstoffhaltiger Radicale hervorgehen, welche letztere, wie bekannt, in vielen Verbindungen, namentlich den Ammoniakten, für Wasserstoff substituirt werden können, überhaupt sich von dem dritten, außerhalb stehenden Sauerstoffatome, gleich anderen Radicalen, auf andere Elemente unverändert übertragen lassen. Will man diese Beziehung symbolisch durch rationelle Formeln verdeutlichen, so wird man für die neutralen kohlen-sauren Salze den Ausdruck : $2 \text{MO}, (\text{C}_2\text{O}_2)\text{O}_2$, oder vielleicht noch richtiger $2 \text{MO}, \begin{Bmatrix} \text{CO}, & \text{O} \\ \text{CO}, & \text{O} \end{Bmatrix}$ wählen, und wiederum die Zusammensetzung, z. B. der neutralen essigsauren Salze, durch die Formel : $\text{MO}, (\text{C}_2\text{H}_3)\text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$ ausdrücken. Von diesen rationellen Formeln wird man selbstverständlich nicht beständig Gebrauch machen wollen; wenn man sich einmal über die chemische Constitution solcher Verbindungen verständigt hat, sind die kürzeren empirischen Formeln für die gewöhnlichen Zwecke vollkommen ausreichend.

Die obigen Betrachtungen führen zu der weiteren Frage, ob in der Kohlensäure C_2O_4 , nachdem bereits zwei Sauerstoffatome durch positive Radicale substituirt sind, nicht auch noch ein drittes Sauerstoffatom eine gleiche Substitution erfahren könne. Wenn diese Annahme statthaft ist, so würden sich auch die Aether und Alkohole einfach auf Kohlensäure zurück-führen lassen. Wir werden später Gelegenheit haben, auf diesen Gegenstand ausführlicher einzugehen.

Marburg, im December 1856.