Notiz über die Einwirkung der Wärme auf die Valeriansäure, nebst einigen Bemerkungen über die Formeln der Alkoholradicale;

von *Aug. Wilh. Hofmann.*

(Gelesen vor der Chemical Society of London im April 1850.)

Die von Capt. Reynolds der Gesellschaft mitgetheilten Versuche haben die Existenz eines gasförmigen Kohlenwasserstoffs dargethan, welcher von der Theorie seit lange anticipirt, der Beobachtung bis jetzt entgangen war. Dieser Körper wird wahrscheinlich noch vielfach unter den Producten der trocknen Destillation wasserstoffreicher Substanzen aufgefunden werden. Die in derlei Reactionen erhaltenen und bisher in der Regel als ölbildendes Gas betrachteten gasförmigen Producte mögen wohl neben letzterem nicht unbeträchtliche Mengen des Kohlenwasserstoffes $C_6 H_6$ enthalten haben und es ist nicht unwahrscheinlich, daß das gewöhnliche Kohlengas, weit entfernt seine leuchtenden Eigenschaften ausschließlicly der Gegenwart des ölbildenden Gases zu verdanken, bei genauerer Untersuchung einen Gehalt an Propylen, an Butylen und selbst an Amylen zeigen werde. Der von Capt. Reynolds betretene Weg, das zu untersuchende Gas mit Brom zu behandeln, könnte mit Vortheil zur Entscheidung dieser Frage befolgt werden.

Dieses Verfahren setzte mich in den Stand, mit Leichtigkeit das Auftreten des Propylens in einer Reaction nachzuweisen, welcher kürzlich mein Interesse zugewendet war. Valeriansäuredampf durch eine rothglühende Röhre geleitet, liefert neben flüssigen Producten ein beträchtliches Volum permanenten Gases, dessen Menge bis zu einem gewissen Grade von der Reactionstemperatur abhängig ist. Ohne die flüssigen Producte für den

Augenblick näher zu betrachten, will ich hier nur die Untersuchung des Gases mittheilen. Als seine Hauptbestandtheile werden Glieder der Kohlenwasserstofffamilie $C_n H_n$ erkannt, denen wechselnde Mengen von Kohlenoxyden beigemischt waren. Nach der Entfernung der Kohlensäure mittelst eines Alkali's wurde der Kohlenwasserstoff durch Bromdampf absorhirt; das rückständige Gas brannte mit blauer Flamme und bestand größtentheils aus Kohlenoxyd. Beim Einleiten in Antimonchlorid entstanden reichliche Mengen Phosgengas, leicht kenntlich durch seinen erstickenden Geruch und seine Condensation bei Berührung mit Wasser, welches Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure aufnahm. Bei einigen Operationen war das aufgesammelte Gas, nachdem es successiv durch Kali, Brom, Antimonchlorid und Wasser gestrichen war, kaum mehr entzündlich und bestand vorzugsweise aus zufälliger atmosphärischer Luft; bei andern blieb eine kleine Menge brennbares Gas, ohne Zweifel Grubengas; mit Chlor bildete dieses Gas ölige Tropfen, wahrscheinlich von Chlorkohlenstoff.

Die durch Absorption der Kohlenwasserstoffe $C_n H_n$ erhaltene schwere Flüssigkeit wurde gewaschen und getrocknet der Destillation unterworfen. Erst bei 130° trat Sieden ein; die Hauptfraction ging zwischen 136° und 156° über, bei letzterer Temperatur entwickelte sich Bromwasserstoffsäure; von der Zersetzung einer kleinen Menge von Substitutionsproducten herrührend, deren Bildung während der Absorption kaum ganz vermieden werden kann. Bei der Rectification wurde das Thermometer zwischen 143 und 145° erträglich stationär, zwischen welchen Grenzen etwa die Hälfte der Verbindung überging.

Nicht im Stande, das Product, welches nur in kleinem Mafsstabe dargestellt worden war, gründlich zu reinigen, durfte ich von der Analyse nur Annäherungswerthe erwarten.

- I. 0,4696 Grm. Oel gaben 0,3245 Grm. Kohlensäure und 0,1350 Grm. Wasser.

II. 0,2805 Grm. Oel gaben 0,5276 Grm. Bromsilber.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente :

Kohlenstoff	18,84
Wasserstoff	3,19
Brom	80,00.

Diese Werthe nähern sich in so hohem Grade den Procenten, welche Capt. Reynolds für sein bromwasserstoffsäures Brompropionyl fand, daß ich kein Bedenken trage anzunehmen, daß die untersuchte Bromverbindung in der That zum großen Theil aus diesem Product bestand, höchst wahrscheinlich mit einer kleinen Menge von Substitutionsproducten verunreinigt und Spuren der entsprechenden Glieder in der Aethylen- und Butylenreihe enthaltend. Zur Vergleichung füge ich die Procentgehalte dieser verschiedenen Substanzen bei :

	C ₄ H ₄ Br ₂	C ₆ H ₆ Br ₂	C ₈ H ₈ Br ₂
Kohlenstoff	12,77	17,82	22,22
Wasserstoff	2,12	2,97	3,70
Brom	85,11	79,21	74,08
	100,00	100,00	100,00.

In dem Oele, welches am niedrigsten siedete, habe ich nur das Brom bestimmt.

0,3237 Grm. gaben 0,6455 Grm. Bromsilber.

Bromprocente 84,83.

Diese Zahl sowohl als der Siedepunkt zeigen hinlänglich, daß die fragliche Flüssigkeit beinahe nur die Bromverbindung des ölbildenden Gases enthält.

Die Hauptmasse der Kohlenwasserstoffe, welche sich in der Zersetzung der Valeriansäure durch die Wärme entwickeln, bestehen demnach aus Propylen, welchem kleinere Mengen von Aethylen (ölbildendes Gas) und wahrscheinlich auch von Butylen beigemischt sind. Den letzteren Punkt konnte ich indessen nicht durch quantitative Versuche feststellen.

Die in der trocknen Destillation der Valeriansäure erhal-

tenen Resultate entsprechen keineswegs den Erwartungen, mit welchen ich den Versuch angestellt. Ich hatte gehofft, diese Säure das Verhalten der Essigsäure oder Benzoësäure unter ähnlichen Verhältnissen nachahmen zu sehen. Diese Säuren gehen bekanntlich unter Kohlensäureverlust in Grubengas (Methylol) und Benzol über; eine analoge Metamorphose der Valeriansäure würden die Bildung einer Verbindung $C_8 H_{10}$ veranlaßt haben :

Die angeführten Versuche zeigen, daß eine derartige Substanz unter den gasförmigen Zersetzungsproducten nicht auftritt. Es scheint, daß diese Verbindung *), unfähig bei der angewendeten Temperatur zu bestehen, sich zu stabileren Gliedern der Reihe $C_n H_n$ umsetzt, indem der überschüssige Wasserstoff entweder in der Form von Grubengas, oder als durch Reduction von Kohlensäure zu Kohlenoxyd entstandenes Wasser eliminirt wird. Verschiedene Versuche, bei welchen die Temperatur so weit herabgestimmt wurde, daß beträchtliche Mengen Valeriansäure unzersetzt überdestillirten, führten zu ähnlichem Resultate; auch ergab sich keine Verschiedenheit als die Zersetzungsrohren mit Bimstein gefüllt, oder die Valeriansäure,

*) Die Glieder der Reihe $C_n H_{(n+2)}$ scheinen von viel geringerer Stabilität zu seyn als die Kohlenwasserstoffe, welche eine gleiche Zahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffäquivalenten enthalten. Auch die rasche Destillation der Margarinsäure, mit oder ohne Kalk, scheint nur Kohlenwasserstoffe der Familie $C_n H_n$ zu liefern; indessen bedarf dieser Gegenstand weiterer Untersuchung. Ebenso wenig haben die verschiedenen Theere und Naphten, welche bisher untersucht worden sind, irgend welche im Systeme höher gelegene Homologe des Grubengases ergeben, während die entsprechenden Abkömmlinge der Reihe der aromatischen Säuren (Benzoësäure, Toluylsäure, Cuminsäure), nämlich Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Cymol u. s. w. in beträchtlicher Menge sowohl im Theeröl der Kohle (Mansfield) als auch des Holzes (Cahours) aufgefunden worden sind.

zur Fixirung der Kohlensäure, mit einem Ueberschusse kautischen Baryts destillirt wurde. In letzteren Versuchen schien sich neben den Kohlenwasserstoffen $C_n H_n$ eine gröfsere Menge von Grubengas und selbst Wasserstoffgas zu entbinden.

Es würde von Interesse seyn, diesen Versuch in der Buteryl- und Propionylreihe *) zu wiederholen; möglich, dafs die gröfsere Einfachheit der Glieder $C_6 H_8$ und $C_4 H_6$ sie gegen das Zerfallen in niedere Gruppen schützen mag.

Die Darstellung einer dem Grubengas homologen Verbindung in der Valerylreihe würde, abgesehen von der Vervollständigung einer bis jetzt sehr sparsam vertretenen Gruppe, von besonderem Belang gewesen seyn, insofern sie zur Entscheidung einer in der letzten Zeit angeregten Streiffrage hätte beitragen können.

Die Chemiker haben mit ungewöhnlichem Interesse die schönen Untersuchungen gelesen, welche in den letzten Jahren über die Isolirung der organischen Radicale veröffentlicht worden sind. In seiner bewundernswerthen Arbeit über die Electrolyse der Valeriansäure stellte Kolbe zuerst fest, dafs sich in diesem Processe neben verschiedenen anderen Producten ein Kohlenwasserstoff $C_8 H_9$ bildet, für welchen er im Sinne einer von ihm aufgestellten Hypothese den Namen *Valyl* vorschlug. Die obige Formel repräsentirt das Radical des bis jetzt fehlenden Alkohols der Buttersäure. Kolbe läfst es unentschieden, ob der fragliche Körper in der That dieses Radical ist, bemerkt aber, dafs die Dampfdichte desselben dieser Annahme genau entspricht. Die Electrolyse der Essigsäure und Buttersäure lieferte Kolbe ein ganz analoges Resultat, nämlich unter an-

*) Neuere Versuche mit der Propionsäure haben mich in der That gelehrt, dafs diese Säure keine Spur von Kohlenwasserstoffen $C_n H_n$ liefert. Das Nähere in der, in der Kürze zu veröffentlichenden Abhandlung.

dern Producten den Körper $C_2 H_3$, der sich als Radical des Methylalkohols betrachten läßt.

Derselbe Körper wurde später von Kolbe und Frankland aus einer wirklichen Alkoholverbindung dargestellt, nämlich aus dem Cyanmethyl, welches bei der Behandlung mit Kalium in Cyankalium und einen permanenten Kohlenwasserstoff zerfällt.

Die Fundgrube einmal geöffnet, folgte eine Entdeckung schnell der andern. Durch die Einwirkung des Zinks auf die Alkoholjode erhielt Frankland bei einem weiteren Verfolge dieser Versuche das Aethyl $C_4 H_5$ und das Amyl $C_{10} H_{11}$.

Die Details dieser schönen Untersuchung, die mit großer experimentaler Geschicklichkeit ausgeführt wurden, sind noch frisch in der Erinnerung der Gesellschaft.

Die Untersuchungen von Kolbe und Frankland bieten in mehrfacher Beziehung ein ganz besonderes Interesse. Die Isolirung der Radicale, welche so viele Analogien mit dem Wasserstoff zeigen und dieses Element — unter gewissen Bedingungen sowohl in Säuren als auch in Basen — zu vertreten im Stande sind, die Isolirung dieser Elementargruppen erschien als der Schlufsstein eines theoretischen Gebäudes, in dessen Auf- und Ausbau die schönsten Entdeckungen der letzten zwanzig Jahre gewonnen wurden.

Aber ungeachtet des größten Interesses, welches die Chemiker diesen Entdeckungen schenkten, scheinen nicht Alle von dem Character der neuen Radicale vollständig befriedigt.

Es hat wohl Niemand im Ernst von dem Aethyl erwartet, daß es wie Zink mit Wasser und Schwefelsäure Wasserstoff entwickeln, oder, wie das Eisen, die Lösungen des Kupfers und Antimons niederschlagen werde. Dagegen war Mancher der Ansicht — ob mit Recht oder Unrecht, lasse ich dahin gestellt seyn — diese Substanzen müßten sich unter gewissen Umständen, wie der Wasserstoff, direct mit dem Chlor und anderen Ele-

menten vereinigen, und auf diese Weise, wie das Cyan oder das Kakodyl, die Rückbildung von Gliedern ihrer eigenen Familie veranlassen können. Dieser Ansicht widersetzt allerdings die Abneigung des Chlors gegen den freien, und seine Zuneigung zum gebundenen Wasserstoff, in Folge deren bei der Einwirkung auf die Radicale Substitutionsproducte entstehen würden; allein andererseits scheint bei dem ölbildenden Gase und seinen Genossen in der That eine directe Verbindung mit dem Chlor Statt zu finden. So viel ist jedenfalls gewiß: bis jetzt hat man noch keinen Fall beobachtet, in welchem sich die Alkoholradicale direct mit einem anderen Elemente verbinden, oder in anderer Weise die Rückbildung einer Methyl-, Aethyl- oder Amylverbindung veranlassen.

Die Interpretation der in Rede stehenden Versuche wurde zuerst von einigen französischen Chemikern beanstandet. Gerhard und Laurent *) sprachen die Ansicht aus, daß die unter dem Namen Methyl und Aethyl beschriebenen Körper sich mit größserer Wahrscheinlichkeit als Homologe des Grubengases betrachten ließen. In der That verdoppelt man die Formeln dieser Substanzen:

so erhalten wir eine Reihe von Substanzen, deren Analogie mit dem Grubengas sogleich durch folgende Gleichungen in die Augen fällt.

*) Compt. rend. Trav. Chim. 1850.

Die eben mitgetheilten Versuche über die Einwirkung der Wärme auf die Valeriansäure wurden vorzugsweise zur Entscheidung dieser Frage angestellt. Hätte diese Reaction die Bildung des mit dem Namen Aethyl bezeichneten Körpers veranlaßt, oder wäre ein Körper von derselben Zusammensetzung, aber mit verschiedenen Eigenschaften erhalten worden, so hätten wir uns entweder der einen oder der andern Ansicht zuwenden können. Leider hat der Versuch zu Resultaten geführt, welche mit beiden Ansichten vereinbar sind, indem die Reaction zu weit geht und die Bildung niedererer Glieder der Reihe $\text{C}_n \text{H}_n$ veranlaßt.

Nicht im Stande, für den Augenblick die Frage durch den Versuch zu lösen, muß ich mich darauf beschränken, der Gesellschaft einige Betrachtungen vorzulegen, welche zu einer genaueren Discussion und zu weiteren Versuchen über diesen Gegenstand und hoffentlich zu einer festeren Begründung des vielfach mißbrauchten Wortes Radical führen dürften.

Die Voraussetzung der Existenz zusammengesetzter Radicale, welche, indem sie sich an Chlor-, Brom- oder Jodatome anlegen, die Bildung der Chloride, Bromide oder Jodide des Methyls, Aethyls und Amyls veranlassen, hat zu der weiteren Annahme geführt, daß die Molecüle dieser Radicale 2 Volumen Dampf entsprechen. Auf diese Weise wird die Condensation der Dämpfe dieser Verbindungen analog der Condensation des Dampfes der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure:

2 Vol. Wasserstoff + 2 Vol. Chlor = 4 Vol. Chlorwasserstoffsäure

2 „ Aethyl + 2 „ Chlor = 4 „ Chloräthyl

2 „ Amyl + 2 „ Jod = 4 „ Jodamyl.

Die Dampfcondensation der radicalen Kohlenwasserstoffe weicht demnach von der der gewöhnlichen Kohlenwasserstoffe ab, deren Aequivalent man stets 4 Volumen Dampf entsprechend gefunden hat. In einigen Fällen haben Zweifel obgewaltet, allein es ist bemerkenswerth, daß ein sorgfältiges Studium der Zersetzungsproducte stets zu Formeln geführt hat, welche mit der obigen Verdichtungsweise übereinstimmen. Nur das Mesitilen machte seither eine Ausnahme von dieser Regel, — sein Dampf schien eine andere Constitution zu besitzen — bis die sorgfältige Dichte-Bestimmung von Cahours auch diese Anomalie beseitigte.

Die besondere Verdichtungsweise, welche wir für die Methyl, Aethyl und Amyl genannten Körper, wenn wir sie als die Radicale $C_2 H_3$, $C_4 H_5$, $C_{10} H_{11}$ betrachten, anzunehmen haben, verschwinden natürlich, wenn wir ihre Formeln verdoppeln. Die Ausdrücke $C_4 H_6$, $C_8 H_{10}$ und $C_{20} H_{22}$, würden, wie die aller übrigen Kohlenwasserstoffe, 4 Volumen Dampf entsprechen.

In Abwesenheit entscheidender Versuche über die Metamorphosen der fraglichen Körper, würde es gewiß gewagt seyn, letztere Formeln den von Kolbe und Frankland aufgestellten vorzuziehen, wenn nicht die Eigenschaften dieser Körper bis zu einem gewissen Grade einen solchen Tausch befürworteten. Nun scheinen aber die Siedepunkte der Annahme 4volumiger Formeln jeden Falls günstig.

H. Kopp hat zuerst auf die regelmäßigen Differenzen zwischen den Siedepunkten homologer Flüssigkeiten aufmerksam gemacht. Als durchschnittliches Resultat der bis zur Zeit seiner Arbeit veröffentlichten Beobachtungen gab er die Zahl 19 als die Siedepunktsdifferenz zweier analoger Verbin-

dungen, deren Zusammensetzung durch $C_2 H_2$ von einander abweicht.

Die beobachteten Zahlen sind oft etwas kleiner, häufig auch etwas gröfser. Benzol ($C_{12} H_6$) siedet bei 80° , Toluol ($C_{14} H_8$) bei 108° , die Differenz beträgt 28° ; Cumol ($C_{18} C_{12}$) siedet bei 148° , Cymol bei 175° , Differenz 27° . Ich gebe gerne zu, dafs unsere Kenntnisse bezüglich der Siedepunkte noch sehr mangelhaft sind; jedoch kann die Existenz einer Gesetzmäfsigkeit der Art, wie sie Kopp beobachtet hat, für einen gewissen Umfang der Thermometerscale nicht geläugnet werden. Betrachten wir nunmehr die bis jetzt beobachteten Siedepunkte der Radicale. Methyl und Aethyl müssen aufser Betracht gelassen werden, da sie bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind. Das Butyl (Valyl), welches man bei der Electrolyse der Valeriansäure erhält, siedet bei 108° . Das Amyl, welches ursprünglich durch Einwirkung von Zink auf Jodamyl und später von Gosleth und Brazier bei der electrischen Zersetzung der Capronsäure erhalten wurde, siedet bei 155° , das Capryl (Caproyl) endlich, wenn wir diese Bezeichnung für einen ebenfalls von Gosleth und Brazier durch die analoge Zersetzung der Oenanthylsäure erhaltenen Körper annehmen, siedet bei 202° .

Name	Formel	Siedepunkt	Differenz
Butyl (Valyl)	$C_8 H_6$	108°	47
Amyl	$C_{10} H_{11}$	155°	47
Capryl	$C_{12} H_{13}$	202°	47.

Diese anomalen Differenzen der fraglichen Siedepunkte, welche in der That in den angeführten Beispielen für eine Elementardifferenz von $C_2 H_2$ sich beinahe noch einmal so grofs ergeben, als die gröfste jemals beobachtete, verschwinden, sobald wir Formeln annehmen, welche 4 Volumen Dampf entsprechen, wie man aus der folgenden Zusammenstellung ersieht, in welcher angenommen ist, dafs die Siedepunkte der fehlen-

den **Glieder** in der **Mitte** liegen zwischen denen der beiden beobachteten.

Name	Formel	Siedepunkt	Diffrenz
Butyl (Valyl)	$C_{16} H_{18}$	108°	23
„ „	$C_{18} H_{20}$	131°,5	23
Amyl	$C_{20} H_{22}$	155°	23
„	$C_{22} H_{24}$	178°,5	23
Capryl	$C_{24} H_{26}$	202°	23.

Die Siedepunkte sprechen sicherlich zu Gunsten der letzteren Formel, so sehr, in der That, daß, glaube ich, hätte man diese Substanzen zuerst in dem Steinkohlentheer oder in irgend einer bei den mannigfaltigen Destillationsprocessen sich bildenden theerartigen Flüssigkeiten aufgefunden, nur wenige Chemiker andere als viervolumige Formeln angenommen haben würden, vorausgesetzt, daß sie nicht weitere Beobachtungen gemacht, welche sie zum Abweichen von der gewöhnlichen Regel veranlaßt hätten.

Die 2 Volumn Dampf entsprechenden Formeln haben ihre Hauptstütze in den merkwürdigen Umständen, unter denen diese sogenannten Radicale sich bilden. Jodwasserstoffsäure und Zink geben Jodzink und Wasserstoff, auf dieselbe Art, sollte man denken, werde das Jodid eines Alkoholradicals, Jodzink und das Alkoholradical liefern.

Hier stellt sich in der That ein sehr auffallender Parallelismus heraus, nichts desto weniger ist die Analogie nicht ganz vollkommen, insofern wir bei der Einwirkung von Zink auf Wasserstoffsäure keine dem Zinkmethyl entsprechende Verbindung von Zink und Wasserstoff erhalten *).

*) Die Existenz von andern Metallhydrüren, wie Arsenikwasserstoff und Antimonwasserstoff, veranlaßte mich, die Wirkung von trockner Chlorwasserstoffsäure auf Zink zu studiren, welches in einer Verbrennungsröhre der niedrigsten Temperatur, bei welcher die Reaction

Niemand wird läugnen wollen, daß die Bildungsweise einer Verbindung immer als ein höchst wichtiges Element bei Aufstellung ihrer Formel betrachtet werden muß und in dem vorliegenden Falle scheint allerdings diese Entstehungsweise zu Gunsten der 2 volumigen Formeln zu sprechen.

Nichts desto weniger möchte es nicht schwer seyn, viele Fälle anzuführen, in welchen zu ausschließliche Berücksichtigung der Bildungsweise zur Aufstellung von Formeln geführt hat, welche in Folge weiterer Versuche später verworfen werden mußten. Bald nach der Entdeckung des Amyl-Alkohols studirte Cahours *) die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf das Fuselöl; er erhielt einen Kohlenwasserstoff, der bei 160° siedete und welcher sofort als das dem ölbildenden Gase entsprechende Glied der Amylreihe $C_{10} H_{10}$ betrachtet wurde. Nichts erschien einfacher, als die Bildung dieses Körpers:

Die Dichtigkeits-Bestimmung, welche derselbe anstellte, zeigte, daß die oben gegebene Formel 2 Vol. Dampf entsprach, und Cahours bemerkte damals sehr bezeichnend, daß sich der gewohnte Parallelismus zwischen der Aethyl- und Amylreihe in der anomalen Condensationsweise der Elemente dieses Kohlenwasserstoffs verläugne, indem das ölbildende Gas, das entsprechende Glied der Aethylreihe, 4 Volumina Dampf bildet.

noch eintrat, ausgesetzt war; eine Verbindung von Wasserstoff und Zink würde, wenn sie sich ähnlich verhielte, wie Zinkmethyl, bei der Berührung mit Wasser, Wasserstoff und Zinkoxyd liefern:

und könnte in Folge dieser Zersetzung der Beobachtung entgangen seyn; das Gas jedoch, welches bei der obigen Reaction erhalten wurde, selbst in vollständig trocknen Gefäßen aufgefangen, erwies sich frei von Zink.

*) Ann. Ch. Phys. [2] LXX, 81.

Wenige Jahre verflossen und Balard, der diese Reaction in einem gröfseren Maafsstabe studirte und Chlorzink als Entwässerungsmittel anwandte, entdeckte das wirklich dem ölbildenden Gase entsprechende Glied : $C_{10} H_{10}$, das wahre Amylen, das bei 39° siedet und wie das ölbildende Gas 4 Vol. Dampf entspricht. Balard zeigte, dafs Cahours' Kohlenwasserstoff, der nunmehr den Namen Paramylen führt, durch :

entsprechend 4 Volumen Dampf, dargestellt werden kann, eine Formel, welche mit dem Siedepunkt dieser Verbindung in vollkommenem Einklange steht. Derselbe Chemiker fand, dafs bei dieser Reaction noch ein drittes Glied derselben Familie, das Metamylen :

gebildet wird, dessen Formel ebenfalls 4 Vol. Dampf entspricht.

Aehnliches gilt von den Kohlenwasserstoffen, die aus Aceton durch Elimination von Wasser entstehen, welches ihm durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure entzogen wird. Das Mesitilen hat nach und nach eine ganze Reihe von Formeln erhalten, sämmtlich von derjenigen abweichend, welche sein Entdecker ihm beilegte, der sich von der angenommenen Analogie dieses Productes mit dem ölbildenden Gase leiten liefs. Der Siedepunct dieses Körpers schien viel zu hoch für die angenommene Formel und aus dem Studium einer Reihe von Metamorphosen ergab sich alsbald, dafs sein Aequivalent in der That dreimal gröfser ist, als das durch die ursprüngliche Formel ausgedrückte. Ebenso könnte man die Veränderung anführen, die die Formel des Acetons selbst erlitten hat, welche verdoppelt wurde wegen des Verhaltens dieses Körpers gegen Reagentien sowohl, als in Folge der Bestimmung seiner Dampfdichte.

Es möchte nicht schwer seyn, eine Menge von Fällen aufzuzählen, welche in ähnlicher Art bekunden, wie Atome niederer Ordnung die Tendenz haben, sich in Molecülen von höheren

Aequivalenten zu polymerisiren und in keiner Gruppe von Körpern vielleicht findet sich diese Neigung bestimmter ausgesprochen, als bei den Alkoholverbindungen.

Es möchte daher als keine ganz ungewöhnliche Zersetzungsweise erscheinen, wenn wir annehmen, daß unter dem Einflusse des Zinks 2 Atome des hypothetischen Radicals Amyl sich vereinigen, um den Kohlenwasserstoff: $C_{20} H_{12} = 2 C_{10} H_{11}$ zu erzeugen:

Diese Gleichung dürfte in der That in jeder Beziehung befriedigend erscheinen; sie wäre in Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Körpers, soweit die Beobachtung reicht — mit der gewöhnlichen Condensationsweise der Kohlenwasserstoffe, mit dem Siedepunkt — und endlich würde sie sogar in besserem Einklang mit den secundären Zersetzungsproducten, nämlich dem Amylen und Amylhydrür (Amylol) stehen.

Von den beiden Gleichungen:

hat die erstere sicherlich mehr Analogie für sich — jedoch lege ich auf diesen Punkt nicht viel Gewicht. Die Annahme der verdoppelten Formeln würde überdiß eine andere Schwierigkeit beseitigen, welche das anomale Verhältniß der Siedepunkte des Amylens, des Amylhydrürs und des Amyls bieten:

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

Es scheint auf den ersten Blick sonderbar, daß der Siedepunkt von $C_{10} H_{10}$ durch die Assimilation von 1 Aeq. Wasserstoff mehr als 100° steigen soll, während wir doch gewöhnlich finden, daß Wasserstoffaufnahme den Siedepunkt herabdrückt, und daß ferner der Siedepunkt des Amyls in so auffallender Weise durch

die Aufnahme derselben Menge Wasserstoff herabgestimmt werden soll. Allein auch hierauf lege ich kein besonderes Gewicht, weil obige Formeln verschiedenen Volumen entsprechen und darum nicht wohl mit einander verglichen werden können. Ueberdies weiß Jedermann, daß unsere Vorstellungen über den Einfluß des Wasserstoffs auf Siedepunkte noch sehr unvollkommen sind — so ist der Siedepunkt des Broms beträchtlich höher, als der des Bromwasserstoffs, während die Cyanwasserstoffsäure bei einer höheren Temperatur siedet, als das Cyan selbst.

Die Metamorphosen der Radicale, welche am sichersten den Vorzug der einen oder der andern Formeln entscheiden könnten, sind bis jetzt nur sehr unvollkommen studirt. Die Thatsachen jedoch, mit denen wir seither bekannt geworden sind, stehen durchaus nicht im Widerspruch mit den Doppelformeln.

Kolbe glaubt, daß das Product der Destillation von Valyl mit Salpetersäure, Nitrobuttersäure enthalte; die Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Amyl erhalten wird, zeigt nach Frankland einen starken Geruch nach Valeriansäure.

Diese Beobachtungen sind vollständig im Einklang mit der Theorie. Die respectiven Radicale gehen über in die Hydrate von Amyloxyd und Butyloxyd, welche unter dem fortdauernden Einfluß des mächtigen Oxydationsmittels sich in die entsprechenden Säuren verwandeln. Allein die Bildung dieser Säuren läßt sich mit der Annahme der Doppelformeln ohne Schwierigkeit vereinigen.

Nehmen wir an, daß diese Säuren wirklich gebildet werden — eine Annahme, die noch durch weitere entscheidende Versuche zu beweisen ist *) — so steht ihre Bildung sicherlich

*) Brazier und Gosleth haben seitdem gefunden, daß sich das Capryl wirklich, obwohl sehr schwierig, in Capronsäure verwandelt, so daß der oben angeregte Zweifel als beseitigt zu betrachten ist.

nicht im Widerspruche mit der Aufstellung der Doppelformeln. Wir wissen, daß die Oelsäure bei der Behandlung mit Salpetersäure sämtliche Glieder der Säurereihe $C_n H_n O_4$ liefert, von der Caprinsäure bis herab zur Ameisensäure. Die höheren Glieder dieser Reihe gehen mit der größten Leichtigkeit in die niederen Glieder über, die Pelargonsäure wird zur Caprylsäure, zur Oenanthylsäure und selbst zur Capronsäure. Das Cymol und das Cumol verwandeln sich unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln, das erstere ($C_{20} H_{14}$) in Toluylsäure ($C_{14} H_8 O_4$) — das letztere ($C_{18} H_{12}$) in Benzoësäure ($C_{14} H_6 O_4$). Es ist also kein Grund vorhanden, weshalb die Kohlenwasserstoffe $C_{20} H_{22}$ und $C_{16} H_{18}$ nicht in Valeriansäure und Buttersäure übergehen sollten.

Die Einwirkung des Chlors, welches vielleicht die Frage am schnellsten zur Entscheidung bringen dürfte, ist bis jetzt nur in einem besonderen Falle studirt worden. Die Resultate der Einwirkung des Chlors auf das in der Zersetzung des Cyanäthyls durch Kalium entwickelte Methyl sind bemerkenswerth. Kolbe und Frankland erhielten unter diesen Umständen Chlorwasserstoffsäure und einen neuen chlorhaltigen Körper von der Formel: $C_4 H_5 Cl$, welcher, wie man sieht, die Zusammensetzung des Chloräthyls hat. Die folgenden Gleichungen veranschaulichen, je nachdem man die Formel: $C_2 H_5$ oder $C_4 H_6$ annimmt, diese Metamorphose:

Die weit größere Einfachheit der zweiten Gleichung ist Kolbe und Frankland nicht entgangen. Sie sprechen sich nunmehr dahin aus, daß der in dem obenangeführten Processe erhaltene Körper von dem wahren Methyl, welches durch die Electrolyse der Essigsäure und durch die Einwirkung des Zinks auf das Jodmethyl erhalten werde, verschieden, aber mit demselben

isomer sey. Eine wirkliche Verschiedenheit ist indessen bis jetzt noch nicht durch den Versuch festgestellt. (S. Nachschrift.)

Wie die Frage eben steht, so sind über die im Vorstehenden betrachteten Körper zwei Ansichten ausgesprochen worden. Kolbe und Frankland nehmen die Existenz zweier Reihen von Verbindungen an — die eine dieser Reihen enthält die Radicale, deren Formeln 2 Vol. Dampf entsprechen; die zweite enthält die Homologe des Grubengases, die Hydrüre der Radicale, deren Aequivalente durch 4 Vol. Dampf dargestellt werden.

Nach dieser Ansicht haben wir :

Methyl . . . $C_2 H_5$	Methylol $C_2 H_4$	Formen
Aethyl . . . $C_4 H_9$	Aethylol $C_4 H_8$	Aceten
Propyl *) . . $C_6 H_9$	$C_6 H_8$	
Butyl (Valyl) $C_8 H_{11}$	$C_8 H_{10}$	
Amyl . . . $C_{10} H_{13}$	Amylol $C_{10} H_{12}$	Valeren
Caproyl . . $C_{12} H_{15}$	$C_{12} H_{14}$	

Nach Gerhard'ts und Laurent's Ansicht gehören alle diese Körper in eine Klasse — sie sind sämmtlich Homologe des Grubengases und werden sämmtlich durch 4 Vol. Dampf repräsentirt. Diese Ansicht stellt die folgenden Reihen auf :

Methylol (Formen)	$C_2 H_4$	
Aethylol (Aceten)	$C_4 H_8$	Methyl ?
	$C_6 H_8$	
Butylol (Buteren)	$C_8 H_{10}$	Aethyl ?
Amylol (Valeren)	$C_{10} H_{12}$	Amylhydrür ?
	$C_{12} H_{14}$	
	$C_{14} H_{16}$	
Caprylol (Caprinen)	$C_{16} H_{18}$	Butyl (Valyl) ?
	$C_{18} H_{20}$	

*) Mit diesem Namen könnte man den von Kolbe in der Electrolyse der Buttersäure erhaltenen Kohlenwasserstoff benennen, dessen Untersuchung noch nicht vollendet ist.

Caprilol *) (Capren)	$C_{20} H_{42}$	Amyl?
	$C_{22} H_{44}$	
Laurylol (Lauren)	$C_{24} H_{48}$	Capryl?

Im Vorstehenden habe ich angedeutet, daß mir die Siedepunkte der Radicale für die Annahme viervolumiger Formeln zu sprechen scheinen, und es bleibt dem Versuche vorbehalten, dieser Ansicht weitere Stütze zu geben. Ich bin aber defswegen keineswegs geneigt, zu behaupten, daß die sogenannten Radicale, wie es die zweite Tabelle andeutet, in der That Körper von ähnlicher Constitution, mit einem Worte Homologe des Grubengases seyen, wie dieß Gerhardt und Laurent annehmen.

Wenn wir uns der endlosen Isomerien erinnern, welchen wir auf dem ganzen Gebiete der organischen Chemie begegnen und besonders unter den Kohlenwasserstoffen — Jeder denkt an die zahlreiche Familie $C_{20} H_{42}$ —, so dürfen wir annehmen, daß die Radicale, obwohl sie dieselbe Condensationsweise zeigen, dennoch mit den Homologen des Grubengases nicht identisch, sondern nur isomer sind; eine Ansicht, die indessen einzig und allein durch den Versuch entschieden werden kann.

Wenn die vorstehenden Betrachtungen uns zu einer, von der ursprünglichen Ansicht der Entdecker der Radicale etwas abweichenden Anschauungsweise geführt haben — wenn wir nicht zugeben mögen, daß die gedachten Körper wirklich die Molecüle darstellen, welche sich im Sinne der electrochemischen Theorie mit dem Chlor, Brom und Jod verbinden, um die entsprechenden zusammengesetzten Aether zu erzeugen —, so sind wir auf der andern Seite weit entfernt, den innigsten Zusammenhang dieser Körper mit den Stamm-Alkoholen leugnen zu wollen. Diese Beziehung ist hinreichend in der Bildungsweise dieser Körper gegeben **).

*) Wäre statt Caprilol vielleicht nicht Caprinol als passender vorzuschlagen? Die von Hofmann hier angewandte Nomenclatur weicht ab von der von ihm Chem. Soc. Qu. J. III, 130 gebrauchten.

**) Und hat neuerdings weitere Stütze in der Rückbildung der Säure aus den Radicalen gefunden.

Die Alkoholradicale scheinen zu den Alkoholen in demselben Verhältnifs zu stehen, wie das Benzoyl und das Stilben zu der Benzoylgruppe, oder wie die Acetone zu ihren Muttersäuren. Alle diese Körper erzeugen sich durch die Verschmelzung zweier organischer Molecüle und können unter dem Einflusse starker Agentien wieder gespalten werden, wodurch die Rückbildung von Gliedern der ursprünglichen Ordnung vermittelt ist. Der Benzoyltypus (C_{14}), wenn er in Benzoyl oder Stilben (C_{28}) übergeht, liefert die Verbindungen $C_{28}H_{10}O_4$ und $C_{28}H_{12}$, ~~welche~~ durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln wieder zu Gliedern der ursprünglichen Reihe — zu Bittermandelöl und Benzoësäure zurückgeführt werden können. In ähnlicher Weise erheben wir uns auf der Scale, wenn wir die Essigsäure in Aceton verwandeln, und wir steigen wieder abwärts, wenn wir das Aceton wieder zu Essigsäure oxydiren. In ganz ähnlicher Weise könnten die Alkoholradicale sich in die entsprechenden Säuren verwandeln.

Schliesslich noch die Bemerkung, dafs, sollte sich im Widerspruche mit der hier ausgesprochenen Ansicht die Betrachtungsweise von Gerhardt und Laurent bestätigen, sollte der Versuch die fraglichen Körper wirklich als Homologe des Grubengases charakterisiren, so werden dieselben, obwohl der Würde von Radicalen in der Auffassung der electrochemischen Theorien beraubt, das Interesse der Chemiker nicht weniger in Anspruch nehmen. Jedermann weifs, welche innige Beziehungen die Versuche von Dumas, Regnault und Melsens zwischen der Methylreihe und dem Grubengase entwickelt haben und dafs das letztere unter dem Einflufs des Chlors in Chlormethyl übergehen kann.

Wir dürfen annehmen, dafs die im System höher gelegenen Homologe des Grubengases ein ähnliches Verhalten zeigen würden. Wäre diefs der Fall, so würde uns das Aethyl (im Sinne der Gerhardt-Laurent'schen Auffassung), als Butylol C_8H_{10}

betrachtet, die ganze Reihe des Butylalkohols in die Hände geben. Diese Reaction könnte ein allgemeines Verfahren zur Darstellung der Alkohole geben, und diese noch lückenhafte Gruppe könnte sich in ähnlicher Weise vervollständigen, wie schon die parallele Reihe der fetten Säuren.

Nachschrift.

Die auf vorstehenden Seiten mitgetheilten Bemerkungen wurden schon im April 1850 der chemischen Gesellschaft in London vorgelesen; sie waren in dieser Ausdehnung nicht für die Annalen bestimmt, zumal sie über keine neue Versuche berichten. Da indessen von dem Inhalte derselben mehrfach Notiz genommen worden ist, so fand ich mich veranlaßt, sie nachträglich mitzutheilen.

Seit dieselben veröffentlicht wurden, ist die Frage langsam in eine neue Phase getreten. Nach dem, was Hr. Gerhardt *) und namentlich Hr. Laurent **) seither über diesen Gegenstand veröffentlicht haben, scheint zwischen ihrer Ansicht und der von mir in obiger Vorlesung geäußerten Meinung kein reeller Unterschied mehr Statt zu finden. Herr Gerhardt giebt zu, daß die Radicale den Grubengas-Homologen nur isomer, nicht diese Homologe selbst seyen (que le gas des marais ne soit que l'homologue d'une série d'isomères de ces hydrocarbures). Herr Laurent geht noch weiter; er ist der Ansicht, daß in den Radicalen der Kohlenstoff (und wohl auch der Wasserstoff) in zwei Formen existirt, d. h. daß ein Radical $C_n H_{n+2}$ aus $2 \frac{C_n}{2} \frac{H_{n+2}}{2}$ besteht. Hinsichtlich weiterer Details verweise ich auf die Abhandlungen beider Chemiker, welche mir ein gegenseitiges Verständniß extremer Ansichten anbahnen scheinen.

*) Compt. rend. Trav. Chim. 1850, 233.

**) Ebendaselbst 241.

Was demnach die Homologie der Radicale mit den höheren Gliedern der Grubengasreihe anlangt, so kann dieselbe als beseitigt betrachtet werden. Herr Frankland selbst hat zur Entscheidung dieser Frage beigetragen, indem er das Verhalten des aus Cyanäthyl und des durch Electrolyse der Essigsäure dargestellten Methyls gegen Chlor mit einander verglich. Seine Versuche, welche noch nicht im Detail mitgetheilt sind, haben ihn zur Annahme einer molecularen Verschiedenheit dieser gleich zusammengesetzten Körper geführt. Ersteres Gas sowohl, als das durch Einwirkung von Wasser auf Zinkäthyl und früher gleichfalls als Methyl beschriebene Gas erkennt Hr. Frankland nunmehr, wie dieß Gerhardts schon früher gethan, als ein Homologon des Grubengases an, und beseitigt hierdurch einen Irrthum, welcher den letztern Chemiker zu der Annahme der Homologie der Radicale überhaupt mit dem Grubengase veranlaßt hatte.

Die Discussion dreht sich demnach nur noch um die Frage: sind die Radicale durch zweivolumige oder viervolumige Formeln dargestellt? Diese Frage ist inzwischen der Lösung kaum näher gebracht worden. Herr Frankland hat die zweivolumigen Formeln vertheidigt, seine Abhandlung ist jedoch noch nicht veröffentlicht. Indessen scheint er vorzugsweise besorgt, den radicalen Charakter der Kohlenwasserstoffe aufrecht zu erhalten, der aber im Ganzen bei der Entscheidung der schwebenden Frage nur wenig in Betracht kommt. Denn es läßt sich ebensowohl ein Aethylradical von der Formel: $C_2 H_{10}$, als von der Formel: $C_4 H_8$ denken.

Was die Einwendungen gegen die auf die Siedepunkte gegründete Argumentation für die höheren Formeln anlangt, so würde es nicht schwer gewesen seyn, noch andere und selbst schlagendere Gegenbeispiele anzuführen; allein man möge nicht vergessen, daß ich die Siedepunkte nur als Fingerzeige angesehen habe, die uns auffordern, eine zweifelhafte Frage durch

den Versuch zu entscheiden. Immerhin bleibt es auffallend, daß für eine Reihe von Verbindungen, welche ebenfalls ungewöhnliche Siedepunktdifferenzen zeigen und welche gleichfalls bisher durch zweivolumige Formeln ausgedrückt wurden, die Annahme 4volumiger Formeln inzwischen unabweisbar geworden ist. Ich erinnere hier an die schönen Versuche des Hrn. Williamson, welche zeigen, daß der Alkohol durch $C_4 H_8 O_2$ dargestellt, die gewöhnliche Aetherformel verdoppelt werden muß. Dasselbe gilt natürlich auch für die entsprechenden Schwefelverbindungen.

Schließlich möchte ich noch einige *Versuche* mittheilen, welche ich über die Frage: $C_4 H_8$ oder $C_8 H_{10}$? angestellt habe — Versuche, welche bis jetzt leider kein entscheidendes Resultat gegeben haben, aber möglicher Weise den Weg andeuten, dessen Verfolgung die Frage lösen könnte.

Im Sinne der Auffassung, daß die Alkoholradicale durch Verdoppelung der in den Alkoholverbindungen als präexistent angenommenen Atomcomplexen entstanden seyn möchten, habe ich versucht, ob es nicht möglich sey, Verbindungen ähnlicher Art von *verschiedenen* Radicalen zu erhalten. Die Möglichkeit, verschiedene Radicale in die Stelle der drei Wasserstoffäquivalente im Ammoniak einzuführen, sowie die Existenz der neuen Doppeläther, schien diesem Versuch einigen Erfolg zu versprechen.

Ich brachte zu dem Ende Jodamyl und Zinkäthyl zusammen, indem ich hoffte, daß sich in diesem Falle Jodzink und Aethylamyl bilden würde:

Die Mischung wurde längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren erwärmt. Aber sey es, daß die Temperatur nicht hoch genug war, oder daß die Einwirkung der Wärme nicht lange genug gedauert hatte, beim Oeffnen der Röhre fand ich die gewünschte Wirkung nicht eingetreten. Die überdestillirende Masse bestand

aus einem Gemische von Jodamyl und Zinkäthyl. Ich hatte in diesem Prozesse einen Kohlenwasserstoff $C_{14} H_{18}$ von etwa 80 bis 90° Siedepunkt zu erhalten gehofft, dessen Erzeugung die in Rede stehende Frage entschieden haben würde. Ich hatte die Absicht, dem Zinkäthyl das Zinkmethyl zu substituiren, dessen Zersetzungsdispositionen stärker ausgeprägt sind, habe aber die Fortsetzung dieser Versuche vertagt, um die versprochene genauere Beschreibung dieser merkwürdigen Verbindungen abzuwarten.

Chemische Untersuchung der Adelheidsquelle zu Heilbrunn in Oberbayern; von Dr. *Max Pettenkofer*.

Selten ist wohl eine und dieselbe Mineralquelle in kurzer Zeit so oft Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, als die ihres Jodgehaltes wegen so berühmt gewordene Adelheidsquelle zu Heilbrunn im bayerischen Oberlande. Es wurden in einem Zeitraume von 16 Jahren sieben quantitative Analysen veröffentlicht, die im Gehalte des Wassers an Kochsalz und an fixen Bestandtheilen überhaupt ziemlich übereinstimmen, aber in den übrigen Details oft bedeutend von einander abweichen *).

*) Untersuchung der Adelheidsquelle :

- 1) A. Vogel sen. zu München. — Dessen Mineralquellen des Königreichs Bayern. München 1829, p. 84. Vogel hat zuerst den Jodgehalt dieser Quelle entdeckt, und hierüber der k. Akademie der Wissenschaften bereits am 18. Nov. 1825 Vortrag erstattet. Seine vollständige Analyse publicirte er erst in seinem angeführten Buche.