aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten in Form von sehr harten und blassgelb gefärbten Krystallen ein Körper aus, der, wie die Analyse ergab, die der eber angeführten Quecksilberverbindung entsprechende Zinkverbindung darstellt. Es gaben:

1) 0,2145 Grm. dieser Verbindung mit chromsauren Bleioxyd verbrannt 0,2170 Kohlensäure und 0,0710 Wasser

2) 0,8274 Grm. mittelst kohlensaurem Natron zersetzt und geglüht 0,1096 Zinkoxyd.

Aus diesen Daten ergibt sich aber nachstehende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.
C	20,27	20,65
H	2,70	2,41
N	—	4,82
J	—	60,93
Zn	10,64	11,19
		<hr/> 100,00

Demgemäss dürfen wohl die beiden zuletzt besprochenen Verbindungen als correspondirende Doppelverbindungen von 1 Aeq. Nicotin mit je 2 Aeq. Einfach-Jodquecksilber und Jodzink betrachtet werden.

LXXIII.

Ueber die Constitution organischer Verbindungen und Entstehung homologer Körper.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(Im Auszuge aus den Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien Bd. XLIX.)

In einer im Jahre 1853 erschienenen Abhandlung (Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien, Decbr

1853) habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass homologe Verbindungen diejenigen sind, in welchen Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist, ich habe gesagt, dass Aethyl nichts anderes sei als Methyl, in dem ein Aequivalent Wasserstoff substituirt ist durch ein Aequivalent Methyl. Dass die Essigsäure Ameisensäure sei, in der ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Methyl vertreten ist, ergab sich daraus als nothwendige Folge.

Kolbe hat im Jahre 1854 diese Ansicht ebenfalls ausgesprochen. Ich schreibe diese Zeilen keineswegs, um hier einen Prioritätsstreit ins Werk zu setzen. Kolbe war durch seine Arbeiten, die eben so mühevoll als lohnend waren, zu dieser Ansicht geführt worden, und Niemand weiss diese Arbeiten mehr zu schätzen als ich. Er hat sie ausgesprochen, ohne noch meine Abhandlung gelesen zu haben. Allein ich finde mich genöthigt davon zu sprechen, weil Herr Erlenmeyer in einer „*Bemerkung zu einem Vortrage von Carius über die Ursache der Homologie*“ in der Zeitschrift für Chemie und Pharmacie Herrn Prof. Kolbe als den Ersten bezeichnet, der diese Ansicht ausgesprochen habe (im Jahre 1854).

Nachdem Kolbe die ebenso einfache als wahrscheinliche Ansicht ausgesprochen hatte, dass die Ameisensäure nichts als Kohlensäure sei, deren eines extraradicale Sauerstoffatom durch Wasserstoff ersetzt sei, schien es mir angezeigt, diese Anschauungsweise consequent durchzuführen.

Wenn die Ameisensäure nicht das Radical C_2HO_2 , sondern das Radical C_2O_2 enthält, einerseits mit einem Aequivalent Wasserstoff, anderseits mit einem Aequivalent Sauerstoff verbunden, so ist es gerechtfertigt zu sagen, das Methyl ist nicht das Radical des Holzgeistes oder Methyloxydes, sondern das Methyloxyd und der Holzgeist enthalten das von C_2O_2 abgeleitete Radical C_2H_2 , in dem Methyloxyd einerseits mit einem Atom Wasserstoff, anderseits mit einem Atom Sauerstoff verbunden, d. h. die Formel des Methyloxydes ist $\widehat{HC_2H_2O}$, die des Holzgeistes HC_2H_2OOH .

Niemand hält das Zinnoxydul für das Radical des Zinnoxyds, obwohl es durch Zufuhr von Sauerstoff in Zinn-

oxyd übergeht und das Zinnoxid durch Verlust von Sauerstoff zu Zinnoxidul wird. Es ist nun ebensowenig gerechtfertigt von einem Radical Methyl zu sprechen. Das Radical Methyl kann nur als Verbindung des Radicals C_2H_2 mit einem Aequivalent Wasserstoff angesehen werden, wie das Sumpfgas als eine Verbindung des Radicals C_2H_2 mit 2 Atomen Wasserstoff.

Dem zu Folge muss die Essigsäure $\widehat{HC_2H_2C_2O_2OOH}$, der Weingeist $\widehat{HC_2H_2C_2H_2OOH}$ geschrieben werden. Es entstehen also die homologen Verbindungen, indem das zweiatomige Radical C_2H_2 sich in die Verbindungen einschleibt.

Die Untersuchungen von Kolbe über die gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und einem Alkalimetal auf organische Substanzen, die von Catton mit Erfolg weiter ausgedehnt wurden, sprechen zu Gunsten dieser Ansicht.

Wirkt Kohlensäure bei Gegenwart von Natrium auf Alkohol, so entsteht Milchsäure. $\widehat{OC_2O_2O}$ u. $\widehat{HC_2H_2C_2H_2OOH}$, wirken in der Weise, dass ein extraradicales Sauerstoffatom der Kohlensäure sich mit dem extraradicalen Wasserstoffatom des Alkohols zu Wasser verbindet, während das zweite extraradical Sauerstoffatom mit dem Kohlensäureradical verbunden bleibt, das sich an das Radical C_2H_2 des Alkohols anlegt. $\widehat{HOOC_2O_2C_2H_2C_2H_2OOH}$ ist Milchsäure, nach einer Seite eine einbasische Säure, nach der andern Seite ein einatomiger Alkohol, wie Wislicenus bewiesen hat. Ganz analog ist die Zusammensetzung der Oxyessigsäure: $\widehat{HOOC_2O_2C_2H_2OOH} = C_4H_4O_6$. Bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Alkohol bei Gegenwart von Natriumamalgam wird die Kohlensäure reducirt, das Radical C_2O_2 schiebt sich in die Zusammensetzung des Alkohols ein. $C_2O_2 + \widehat{HC_2H_2C_2H_2OOH}$ giebt $\widehat{HC_2H_2C_2H_2C_2O_2OOH} = C_6H_6O_4$ oder Propionsäure. Demnach stellt sich die Beziehung des Alkohols und des Aethylglykol einfach dar:

Ich habe in der oben erwähnten Abhandlung von lückenhaften Verbindungen gesprochen. Dieser Ausdruck ist durch Jahre hindurch nicht weiter gebraucht worden, erst in letzter Zeit hat sich Würtz desselben bedient und ebenso Kekulé. Ich habe an meiner im Jahre 1853 gegebenen Vorstellung einige Aenderungen für nöthig gefunden.

Ich glaube, dass man zwei Classen von Verbindungen unterscheiden muss, die durch die Leichtigkeit, womit sie Elemente direct aufnehmen, um in constantere Verbindungen überzugehen, so wie durch ihre leichte Veränderlichkeit vor anderen Substanzen sich auszeichnen*).

Die eine Classe dieser Körper besteht aus Substanzen, welche nicht vollkommen gesättigt erscheinen, die wirklich lückenhaft sind.

Cyan ist eine Verbindung von einem Atom des fünfatomigen Stickstoffes mit C_2 das vieratomig ist und erst durch Aufnahme von K oder sonst einem Metall oder H wird auch die fünfte Affinitätseinheit des Stickstoffs gesättigt, es entsteht $\text{N} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right.$ oder $\text{N} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_2 \\ \text{M} \end{smallmatrix} \right.$. Die Cyansäure $\text{N} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right.$ ist eine lückenhafte Verbindung, es können die beiden mit dem fünfatomigen Stickstoff verbundenen Substanzen, das zweiatomige Kohlensäureradical und der Wasserstoff nur 3 von 5 Affinitätseinheiten sättigen. Die zweite Classe ist nach meiner Ueberzeugung ganz davon verschieden. Da finden sich keine Lücken vor, es sind dagegen in den dahin gehörigen Körpern Radicale enthalten, die ich in einander geschobene Radicale nennen möchte. Als Beispiel mögen der

*) Ich habe mich überzeugt, dass Pectin durch Natriumamalgam entwickelten Wasserstoff aufnimmt; mit der Untersuchung dieses Vorganges bin ich eben beschäftigt.

Essigsäurealdehyd und die Acrylsäure sammt den abgeleiteten Körpern dienen.

Die Entstehung von Aldehyd = $C_4H_4O_2$ durch Destillation von ameisensaurem und essigsäurem Alkali, durch Entziehung von 2 Aeq. Wasserstoff aus Alkohol = $\widehat{HC_2H_2C_2H_2OOH}$, der leichte Uebergang in Essigsäure $\widehat{HC_2H_2C_2O_2OOH}$ durch Aufnahme von 2 At. Sauerstoff erklären sich gleich einfach, wenn man die Zusammensetzung des Aldehydes durch die Formel $\widehat{HC_2}\left\{\begin{smallmatrix} C_2H_2 \\ OOH \end{smallmatrix}\right.$ ausdrückt. Der

Aldehyd ist dieser Formel nach ein Hydrat, wie der Alkohol oder die Essigsäure, er enthält die 4 Affinitätseinheiten seines Kohlenstoffkernes durch ein Atom Wasserstoff, ein Atom Sauerstoff und ein Atom des zweiatomigen Radicals C_2H_2 neutralisirt. Allein es gelingt leicht das ineinander geschobene Radical in C_2H_2 und C_2O_2 oder C_2H_2 und C_2H_2 durch Zufuhr von 2 At. Wasserstoff oder Sauerstoff überzuführen. Tritt H_2 an den vieratomigen Kohlenstoffkern, so entsteht das zweiatomige Radical C_2H_2 und aus $\widehat{HC_2}\left\{\begin{smallmatrix} C_2H_2 \\ OOH \end{smallmatrix}\right.$ wird $\widehat{HC_2H_2C_2H_2OOH}$. Wird O_2 zugeführt, so entsteht aus $\widehat{HC_2}\left\{\begin{smallmatrix} C_2H_2 \\ OOH \end{smallmatrix}\right.$ die Essigsäure $\widehat{HC_2H_2C_2O_2OOH}$.

Der Aldehyd der Propionsäure ist consequent nach der Formel $\widehat{HC_2H_2C_2}\left\{\begin{smallmatrix} C_2H_2 \\ OOH \end{smallmatrix}\right.$ zusammengesetzt. Der damit gleich zusammengesetzte Allylalkohol würde in seiner Constitution der Formel $\begin{smallmatrix} C_2H_2 \\ H \end{smallmatrix}\left\{C_2\left\{\begin{smallmatrix} C_2H_2 \\ OOH \end{smallmatrix}\right.\right.$ entsprechen. Alle vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffkernes sind hier durch 1 Aeq. H, das zweiatomige Radical C_2H_2 und durch das zweite Aequivalent des Radicals C_2H_2 , das nach der anderen Seite mit 1 At. Sauerstoff verbunden ist, gesättigt. Der ungemein leichte Uebergang des Allylalkohols in Propylaldehyd ist nach der von diesem Aldehyd gegebenen Formel $\widehat{HC_2H_2C_2}\left\{\begin{smallmatrix} C_2H_2 \\ OOH \end{smallmatrix}\right.$ von selbst erklärlich, es findet eine einfache Verschiebung eines Wasserstoff- und eines Sauerstoffatoms Statt.

Die Ueberführung desselben in Propylalkohol gelingt desshalb wie die des Propylaldehyds in diesen Körper durch directe Wasserstoffzufuhr.

Die Constitution der Acrylsäure wird demnach durch die Formel $\text{C}_2\text{H}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \end{smallmatrix}\right\}\text{C}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{O}_2\text{OOH} \end{smallmatrix}\right\}$ repräsentirt. Es ist daraus die leichte Spaltung in Essigsäure und Ameisensäure unter Einwirkung von Alkalihydraten ersichtlich.

Die Entstehung des Aceton aus Essigsäure führt zu der Formel $\text{HC}_2\text{H}_2\text{C}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}\text{C}_2\text{O}_2\text{H}$. Durch Aufnahme von H_2 entsteht daraus $\text{HC}_2\text{H}_2\text{C}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}\text{C}_2\text{H}_2\text{OOH}$, ein vom Propylalkohol

$\text{HC}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{OOH}$ verschiedener Körper, der durch Oxydation wieder in Aceton übergeht.

(Die Fähigkeit des Aceton, sich mit doppelt schwefligsaurem Alkali zu verbinden, die ich damals durch das Experiment nachgewiesen hatte, als die öfter erwähnte Abhandlung über die Constitution der organischen Verbindungen publicirt wurde und sich daselbst angemerkt findet, ist später noch von zwei Chemikern entdeckt worden.)

Es muss übrigens noch ein von dem Aceton, dem Propylaldehyd und Allylalkohol verschiedener Körper $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 = \text{HC}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{H}$ existiren, ausser dem Aether des Propylglykols der $= \text{OC}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ ist.

Die Bildung von homologen Körpern scheint in den Pflanzen in zwei auf einander folgenden Perioden unter Umständen in drei Phasen vor sich zu gehen.

Denken wir uns die Ameisensäure, entstanden aus Wasser und Kohlensäure, die ihren Sauerstoff ausser dem Radicale abgegeben hat, so wird die Essigsäure daraus nicht entstehen, indem C_2H_2 in die Zusammensetzung der Ameisensäure eingeht, sondern aus Ameisensäure wird Methylalkohol entstehen und aus diesem durch Aufnahme von C_2O_2 die Essigsäure u. s. w. Ebenso kann aus Ameisensäure durch Aufnahme von C_2O_2 die Oxalsäure sich bilden

und diese die entsprechenden Veränderungen durch Reduction erleiden.

Neben den Reductionsprocessen, welche in einer Auswechslung von Sauerstoff gegen Wasserstoff bestehen, wodurch z. B. aus Ameisensäure Methylalkohol gebildet wird, aus Nelkensäure = $C_{20}H_{12}O_4$ der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$ entsteht u. s. w., gehen noch andere Reductionerscheinungen vor sich, die in einer reinen Sauerstoffentziehung bestehen. So wird Weinsäure zu Aepfelsäure in den Früchten von *Sorbus aucuparia* (Liebig), in dieser Weise entsteht die Bernsteinsäure neben der Aepfelsäure in dem Kraut des Wermuths. So bildet sich in den Gewürznelken wahrscheinlich aus dem Caryophyllin = $C_{20}H_{16}O_2$ eine Portion des sauerstofffreien Oeles = $C_{20}H_{16}$.

Auch directe Aufnahme von Wasserstoff hat in den Pflanzen Statt. So wird aus Angelicasäure die neben ihr gefundene Valeriansäure in einigen Pflanzen entstanden gedacht werden müssen.

Es ist nicht wahrscheinlich, dass bei den Versuchen, die Kolbe und Catton angestellt haben, es in allen Fällen gleichgültig ist, ob Kohlensäure auf eine Substanz bei Gegenwart von Kalium oder Natrium, Calcium oder Magnesium einwirkt. Versuche werden das bald entschieden haben. Es ist dieses vielleicht der Weg zur Erkenntniss, warum manche Verbindungen in den Pflanzen nicht ohne die Gegenwart gewisser Bodenbestandtheile gebildet werden können, warum in manchen Pflanzen Kali durch Natron, oder Kalk durch Bittererde ersetzt werden kann, in anderen nicht.

So sehr ich überzeugt bin, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs doppelt so hoch ist, als es früher angenommen wurde, dass also das, was ich in diesen Zeilen durch C_2 ausgedrückt habe, richtiger durch Θ oder C bezeichnet wird, so habe ich doch anderseits aus guten Gründen die Verdoppelung des Sauerstoffatomgewichtes nicht acceptirt. So lange es Salze in Menge giebt, die 3 oder 5 oder 7 u. s. w. Atome HO enthalten, so lange man wegen der Menge von Krystallwasser die Formeln solcher Salze verdoppeln müsste, wogegen alle anderen Gründe sprechen, so lange ist es nicht angezeigt, das Wasser $H_2\Theta$ zu schreiben. Wenn

eingewendet wird, wie Buttlarow gethan hat, dass nicht einzusehen ist, wodurch ein Atom Wasser, wenn dieses HO ist, mit anderen Oxyden, die vollkommen gesättigte Verbindungen darstellen, zu einem Ganzen zusammengehalten wird, so ist darauf zu erwiedern, dass die Verdoppelung des Atomgewichtes des Sauerstoffs und des Wassers es denn doch nicht erklären würde, warum das saure oxalsäure Kali sich mit Oxalsäurehydrat oder das schwefelsäure Kali mit schwefelsaurer Thonerde verbinden kann. Was hält in dem Doppelsalz von Cyankalium mit Jodquecksilber die beiden Salze zusammen? Wenn O oder S u. s. w. mit einem Elemente oder Radicale verbunden sind, so legen sich andere Verbindungen, die O oder S extraradical enthalten, an, weil O oder S durch die Verbindung mit einem elektro-negativen Elemente oder Radicale elektro-positiv, durch Verbindung mit einem elektro-positiven Elemente oder Radicale elektro-negativ werden. O mit K verbunden und O mit H verbunden machen, dass das Kalihydrat bestehen kann, indem das an K und das an H gebundene O nicht gleichwerthig sind.

In dieser Beziehung könnte allerdings das Kalihydrat KOH geschrieben werden. Aber aus demselben Grunde kann Wasser nicht HOH oder Kali KOK geschrieben werden, denn Θ , welches mit einem Aequivalent K oder H verbunden ist, kann nicht elektro-positiver oder negativer sein als Θ , welches mit einem zweiten Atom Kalium oder Wasserstoff vereinigt ist.

Wenn Aether $\begin{smallmatrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{smallmatrix} \} O$ und Alkohol $\begin{smallmatrix} C_4H_5 \\ H \end{smallmatrix} \} \Theta$ u. Wasser

$\begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix} \} \Theta$ geschrieben wird, so ist nicht einzusehen, warum Wasser und Alkohol mit Chlorphosphor neben Oxychlorphosphor 2 Aeq. Salzsäure oder ein Aequivalent Salzsäure und ein Aequivalent Chloräthyl geben, während Aether sich nicht ändert, wenn er mit Chlorphosphor behandelt wird. Da, wie das Verhalten des Weingeistes zeigt, die geringe Affinität des Aethyls zum Chlor nicht die Ursache sein kann, so ist bei der gleichen Anordnung es unbegreiflich, warum Aether mit Chlorphosphor nicht zwei Aequivalente Chloräthyl

liefert. Wo fertiges Wasser vorhanden ist, dort wirkt der Chlorphosphor, wo es nicht vorhanden ist, kann er nicht darauf wirken. Diese Erklärung scheint mir einfach. Die Verdoppelung des Wassers zu H_2O , weil es meist in dieser Masse wirkt, würde uns nöthigen z. B. die Formel des Bittermandelöls zu verdreifachen, weil es zu 3 At. mit Ammoniak in Wechselwirkung tritt; dass man die Formeln der wasserfreien Säuren und Oxyde verdoppelt, ist keine Nothwendigkeit, und nachdem die Körper zu einander eine um so grössere Affinität haben, um so verschiedener ihre Grundeigenschaften sind, so ist es die nothwendige Folge, dass sich ein Körper nicht einfach mit sich selbst verbinden kann, sondern nur mit einer Portion, die durch Verbindung mit einem andern ihre Natur verändert hat. Sauerstoff kann sich nicht mit Sauerstoff, aber mit Wasser, Baryt, Kali u. s. w. vereinigen.

Dass die wasserfreien Säuren nicht die Eigenschaften haben, die wir an den Hydraten finden, dass viele davon mit Basen sich nicht direct vereinigen, beweist weiter nichts, als dass die Verbindung zweier Körper andere Eigenschaften hat, als jeder der beiden Körper für sich. NO_5 hat andere Eigenschaften als NO_5HO (oder NO_4OH , wenn man es so schreiben will). NO_5KO oder NO_4OK hat andere Eigenschaften als NO_5CaO u. s. w. Dass viele Verbindungen durch Substitution leicht sich darstellen lassen, die direct nicht zu erhalten sind, ist gewiss. In einem Hydrat ist das Wasser leicht substituierbar durch eine Base KO , NaO u. s. w. Wir können Chlor nicht direct mit Kohlenstoff verbinden, aber leicht durch Chlor den Wasserstoff in einer Verbindung des Kohlenstoffs mit Wasserstoff substituiren und so eine Verbindung des Kohlenstoffs mit Chlor darstellen, die sich direct nicht gewinnen lässt.