Die von Kekulé entdeckte Aconsäure erscheint als Oxysäure der Pyromeconsäure.

Ueber die Einwirkung der Hitze auf einige Kohlenwasserstoffe ; von *M. Berthelot* *).

In dem Verfolg meiner Untersuchungen dazu geführt, die Einwirkung der Hitze auf das Acetylen zu beobachten, habe ich nicht ohne Erstaunen wahrgenommen, dafs dieser Kohlenwasserstoff in der Hitze äufserst leicht zersetzt wird, was mit der aufserordentlichen Beständigkeit scheinbar in Widerspruch steht, die durch die Bedingungen der Synthese des Acetylens und durch die so zu sagen ganz allgemeine Bildung desselben gerade unter dem Einflufs der Hitze bezeugt wird. Die Erklärung dieser paradoxen Erscheinung kann gefunden werden, wenn man näher untersucht, wie die Hitze auf das Acetylen und verschiedene andere Kohlenwasserstoffe, im reinen Zustand oder unter einander gemischt, oder mit gewissen fremdartigen Körpern in Berührung gebracht, einwirkt.

*) Compt. rend. LXII, 905 u. 947.

I. Einwirkung der Hitze auf das Acetylen.

1) Erhitzt man reines Acetylen in einer gekrümmten Glasglocke über Quecksilber bis zu der Temperatur des Erweichens des Glases, so nimmt sein Volum allmähig ab. Zugleich zeigen sich theerartige Producte. Erhitzt man nicht stärker, und nicht länger als einige Minuten, so ist die Umwandlung kaum merklich. Aber erhitzt man stärker und anhaltend, so tritt sie fast vollständig ein. Nach einer halben Stunde war das Volum auf ein Fünftheil des ursprünglichen verringert; 97 pC. des angewendeten Acetylens waren verschwunden; der gasförmige Rückstand bestand aus Wasserstoff, welches 3 pC. unverändert gebliebenes Acetylen, 2 pC. Aethylen und ein wenig Aethylenwasserstoff enthielt.

Fast die ganze Menge der Elemente des Acetylens findet sich in den flüssigen und fixen Zersetzungsproducten wieder. Es bestehen dieselben hauptsächlich aus zwei Kohlenwasserstoffen: einem flüchtigen, welcher die Eigenschaften und Reactionen des Styrols zeigt, so viel die Untersuchung der kleinen Mengen flüssiger Substanzen erkennen liefs, welche durch die Umwandlung eines beträchtlichen Gasvolums erhalten wurden; und einem anderen fast fixen, harzartigen, welcher Metastyrol zu sein scheint. Das Styrol $C_{16}H_8$ ist, wie ich schon früher hervorhob, mit dem Acetylen polymer, $C_{16}H_8 = 4 C_4H_2$. — Noch ist anzugeben, dafs eine Spur Naphtalin und etwas Kohle auftreten, im Zusammenhang mit dem freien Wasserstoff, welcher den gasförmigen Rückstand ausmacht.

2) Die Umwandlung des Acetylens geht in ganz verschiedener Art vor sich, je nachdem das Acetylen für sich oder in Berührung mit anderen Körpern erhitzt wird. Bei Gegenwart von Kohle (unter Quecksilber abgelöschter Coakskohle) ist das Verschwinden des Acetylens nach meinen

Versuchen nahezu eben so rasch, aber fast aller Wasserstoff entwickelt sich im freien Zustande, d. h. der Kohlenwasserstoff spaltet sich vorzugsweise in seine Elemente. Dieser Einfluss der Kohle ist um so merkwürdiger, da die Anwesenheit dieses Körpers fast bei allen den bei hohen Temperaturen stattfindenden Reactionen unvermeidlich ist, bei welchen das Acetylen entsteht.

3) Unter den sogenannten eigentlichen Metallen, welche ich untersucht habe, übt das Eisen den bemerkenswerthesten Einfluss aus. Es bedingt die vollständige Zerstörung des Acetylens, bei niedrigerer Temperatur und innerhalb kürzerer Zeit, als wenn das Gas nicht zusammen mit Eisen erhitzt wird. Dabei resultiren einerseits Kohle und Wasserstoffgas, dessen Volum nahezu die Hälfte von dem des ursprünglich angewendeten Acetylen ist, und andererseits bröckliche Kohlenwasserstoffe, welche von denen, die das Acetylen für sich bei dem Erhitzen giebt, verschieden sind. Nach der Menge des auf dem Eisen ausgeschiedenen Kohlenstoffs müssen diese Kohlenwasserstoffe reicher an Wasserstoff sein, als das Acetylen und die mit ihm polymeren Körper.

4) Ist das Acetylen mit einem gleichen Volum Stickgas oder Kohlenoxydgas oder Sumpfgas oder Aethylenwasserstoffgas gemischt, so erleidet es die Umwandlung etwas langsamer, als wenn es rein ist, ohne dass es übrigens dann besondere Erscheinungen hervorzubringen scheint *). In

*) Das Formen, ebenso eine Viertelstunde lang in einer gekrümmten Glasglocke erhitzt, widersteht fast vollständig; es bildet sich nur eine Spur Acetylen. Ich erinnere daran, dass es bei höherer Temperatur Acetylen, Naphtalin und theerartige Kohlenwasserstoffe bildet. Das Naphtalin ergab nach einstündigem Erhitzen in einer solchen Glocke kein Anzeichen einer Zersetzung. Das Benzin ergab ein schwaches Anzeichen einer Zersetzung unter Gasentwicklung; durch eine lebhaft rothglühende Porcellanröhre.

allen diesen Fällen ist die Menge des umgewandelten Gases nahezu der Dauer der Erhitzung proportional.

5) Ist das Acetylen mit einem gleichen Volum Wasserstoff gemischt, so wandelt es sich eben so um, d. h. etwas langsamer als wenn es ganz rein wäre. Außerdem bildet sich viel mehr Aethylen, wie wenn der Wasserstoff bei dieser Temperatur mit dem Acetylen in Verbindung träte ($C_4H_2 + H_2 = C_4H_4$). — Nach einer halben Stunde waren von 100 Th. Acetylen 52 Th. verschwunden; 12 Th. Aethylen hatten sich gebildet; 6 Th. Wasserstoff waren verschwunden. Es scheint also, daß ein Theil dieses Aethylens von einer directen Fixirung des freien Wasserstoffs herrührte, während ein anderer sich unmittelbar aus dem Acetylen ableitete. Ich werde auf diese Thatsachen zurückkommen, und eben so auf die noch entscheidenderen Reactionen, welche zwischen dem Acetylen und dem Aethylen, dem Benzin u. a. statt haben.

6) Ich erinnere schliesslich noch an meine Beobachtungen bezüglich der Condensation, welche das freie Acetylen bei 250° unter dem Einflusse des Chlorzinks erleidet *), und bezüglich der wahrscheinlichen Condensationen des Acetylens im Entstehungszustand, wenn es aus dreifach-gebromtem Formen, C_2HBr_3 , Alkoholdampf oder Essigsäuredampf gebildet wird; ich habe nämlich durch diese Condensationen die Entstehung des Benzins, $C_{12}H_6$, erklärt, welches wirklich aus diesen verschiedenen Verbindungen Ursprung nimmt **).

Betrachten wir die hier mitgetheilten Thatsachen im Ganzen, so ergiebt sich, daß die Umwandlung des Acetylens

geleitet, wird dieser Körper theilweise unter Bildung eines krystallinischen Kohlenwasserstoffs zersetzt.

*) Leçons sur les méthodes générales de synthèse, Paris 1864, p. 307.

**) Daselbst p. 309 u. 315.

durch Hitze nicht den Dissociations-Erscheinungen vergleichbar ist; sie beruht nicht auf einer Aufhebung der Verwandtschaft, welche den Kohlenstoff und den Wasserstoff vereinigt sein läßt, sondern sie wird nach einem ganz verschiedenen Mechanismus bewirkt, welcher mit der großen Beständigkeit des Acetylen keineswegs unverträglich ist. Was die Hitze hier bewirkt, ist nicht eine Zersetzung; es ist im Gegentheil die Bildung einer Verbindung höherer Ordnung, welche auf der gegenseitigen Vereinigung mehrerer Molecule Acetylen beruht. Auf demselben Mechanismus scheint mir eine große Zahl von Reactionen, die in hoher Temperatur vor sich gehen, zu beruhen, wenn er auch selten sich so deutlich zeigt, wie bei dem Acetylen.

Wenn man die in solcher Art condensirten Körper einer viel höheren Temperatur aussetzt, so gehen sie bald wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurück, bald erleiden sie von sich aus neue Condensationen, Umwandlungen und Zersetzungen, ohne wiederum durch den Anfangszustand hindurch zu gehen, weil die Art von Arbeiten, die zur Hervorbringung dieses Zustandes geleistet werden müssen, nicht mit Nothwendigkeit vor sich geht. So z. B. giebt das Styrol (aus Storax), wenn es durch eine zu lebhaftem Rothglühen erhitzte Porcellanröhre geleitet wird, einerseits wieder Acetylen in merklicher Menge, andererseits Kohle, Wasserstoff, unzersetztes Styrol, endlich Naphtalin und die theerartigen Kohlenwasserstoffe, welche bei so vielen Zersetzungen auftreten.

Aber auf das Acetylen zurückzukommen. Die Neigung dieses Körpers, eine Reihe polymerer Kohlenwasserstoffe entstehen zu lassen, scheint mir nur eine natürliche Folge seiner Zusammensetzung zu sein. Eben so, wie dieser Fundamental-Kohlenwasserstoff 4 oder 8 Vol. Wasserstoff oder Wasserstoffsäure, H_2 und $2H_2$, HJ und $2HJ$ aufnehmen kann, kann er auch sich mit den Kohlenwasserstoffen im Allge-

meinen verbinden, wie ich in dem dritten Theile dieser Abhandlung darthun werde, und namentlich, wie ich es jetzt festgestellt habe, mit einem Kohlenwasserstoff von einer der seinigen gleichen Zusammensetzung. Dieses Resultat leitet sich als Folgerung aus der allgemeinen Theorie der polymeren Körper ab, welche ich bereits zu wiederholten Malen entwickelt habe.

II. Einwirkung der Hitze auf das Aethylen und den Aethylenwasserstoff.

Die Einwirkung der Hitze auf das Aethylen und den Aethylenwasserstoff, wenn diese Gase rein oder wenn sie mit Wasserstoff gemischt sind, kann als typisch betrachtet werden.

1) Das Aethylen C_2H_4 ist etwas weniger beständig als das Sumpfgas. Bei einstündigem Erhitzen in einer gekrümmten Glocke bis zum Erweichen des Glases wurden nur 13 pC. Aethylen zersetzt, unter Bildung einer beträchtlichen Menge Aethylenwasserstoff und einiger Spuren theerartiger Kohlenwasserstoffe und von Acetylen.

2) Umgekehrt erleidet der Aethylenwasserstoff C_2H_6 die entgegengesetzte Zersetzung. Er widersteht etwas weniger als das Aethylen und nimmt ein wenig an Volum zu, unter Bildung von Spuren theerartiger Kohlenwasserstoffe. Nach einer Stunde sind 13 pC. zu Aethylen umgewandelt. Das Aethylen entsteht auch (zugleich mit etwas Kohlensäure) bei dem Erhitzen des Aethylenwasserstoffs in einer gekrümmten Glasglocke mit einem Gemische von Bleioxyd und Kupferoxyd.

3) Diese Gegenseitigkeit der Zersetzung bei den vorhergehenden Kohlenwasserstoffen hat mich veranlaßt, die Einwirkung des Wasserstoffs auf das Aethylen zu untersuchen. Wenn ein Gemische der beiden Gase nach gleichen Volumen eine Stunde lang in der angegebenen Weise erhitzt wird,

so ist von dem Aethylen eine viel gröfsere Menge verschwunden, als wenn es allein zu dem Versuche angewendet worden wäre; 51 pC. sind verschwunden, und die Volumverminderung des Gases ist genau gleich der des verschwundenen Aethylens. Das letztere Gas findet sich gröfstentheils durch Aethylenwasserstoff ersetzt. Mit anderen Worten : Das Aethylen vereinigt sich ungefähr bei beginnender Rothglühhitze direct mit dem Wasserstoff, $C_4H_4 + H_2 = C_4H_6$; und diese Reaction scheint mir der Typus einer Menge anderer zu sein, welche unter den Bedingungen der trockenen Destillation vor sich gehen.

Wiederum gegenseitig spaltet sich der Aethylenwasserstoff bei dieser Temperatur zu Wasserstoff und Aethylen.

So stellt sich zwischen diesen drei Gasen : Aethylen C_4H_4 , Wasserstoff H_2 und Aethylenwasserstoff C_4H_6 ungefähr bei beginnender Rothglühhitze ein gewisses Gleichgewicht her, welches von ihren relativen Mengen abhängt und welches den Dissociations-Erscheinungen vergleichbar ist. Die Existenz eines solchen Gleichgewichtes, zwischen reinem Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen, war noch nicht durch den Versuch nachgewiesen worden; es scheint mir eine wesentliche Rolle bei allen den Reactionen organischer Körper zu spielen, die ungefähr bei der Rothglühhitze vor sich gehen.

III. Einwirkung der Hitze auf gemischte Kohlenwasserstoffe.

Die von mir über die allgemeinen Ursachen der Condensation des Acetylens zu polymeren Kohlenwasserstoffen dargelegte Theorie : dafs diese Condensation auf der Verbindung des Acetylens mit sich selbst beruhe, führt zu Versuchen über die Einwirkung des Acetylens auf andere Kohlenwasserstoffe und namentlich auf die unvollständigen Kohlenwasserstoffe, d. h. diejenigen, welche für sich auch

freien oder im Entstehungszustand befindlichen Wasserstoff fixiren können.

1) Wenn man gleiche Volume Acetylen und Aethylen in einer gekrümmten Glasglocke bis zum Erweichen des Glases erhitzt, so verschwinden beide Gase gleichzeitig. Nach einer halben Stunde waren 66 pC. Acetylen und gleichzeitig 66 pC. Aethylen, also gleiche Volume der beiden Gase, verschwunden. Hierbei entstehen verschiedene Kohlenwasserstoffe. Das hauptsächlichste Product ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit, für deren Dampf die eudiometrische Analyse Zahlen ergab, welche der Formel C_8H_6 nahe entsprechen; das ist die Formel des Productes der Vereinigung von Acetylen und Aethylen nach gleichen Volumen unter Verdichtung auf die Hälfte des ursprünglichen Volums :

vergleichbar der Vereinigung

Dieser Dampf ist identisch oder isomer mit dem Crotonylen. Brom und Schwefelsäurehydrat absorbiren ihn sogleich aus dem Gemische mit anderen Gasen; aber er ist nur wenig löslich in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung.

2) Wird Acetylen in ganz derselben Weise mit Benzin erhitzt, so verschwindet es rascher, als wenn es für sich allein dem Versuch unterworfen würde. Der gasförmige Rückstand beträgt kaum ein Fünftheil des ursprünglichen Gasvolums; er besteht aus Wasserstoff mit etwas Aethylen und Aethylenwasserstoff. Aber der gröfsere Theil der Elemente des Acetylens bleibt mit dem Benzin vereinigt. Bei freiwilligem Verdunsten des letzteren bleibt ein in feinen Nadeln krystallisirter Kohlenwasserstoff im reinen Zustande zurück, welcher mir von allen bisher bekannten Verbindungen verschieden zu sein schien.

Das Naphtalin wirkt auf das Acetylen noch rascher ein als das Benzin. In weniger als 10 Minuten war das Acetylen fast ganz verschwunden. Die gasförmigen Rückstände waren nahezu dieselben, wie eben angegeben.

Endlich giebt auch das Aethylen bei zweistündigem Erhitzen mit Benzin Anzeichen von Verbindung. Aber ich will jetzt nicht auf diese letzteren Resultate weiter eingehen.

Die hier dargelegten Thatsachen scheinen mir zu beweisen, daß das Acetylen die Eigenschaft besitzt, bei der Temperatur des beginnenden Rothglühens direct auf eine große Zahl von Kohlenwasserstoffen einzuwirken. Diese Eigenschaft, welche es mit dem Wasserstoff und ohne Zweifel mit vielen anderen Körpern theilt, wirft ein unerwartetes Licht auf die Untersuchung der trockenen Destillation und der bei hohen Temperaturen vor sich gehenden Reactionen. Sie eröffnet der Synthese einen ganz neuen Weg, indem sie zeigt, daß die wasserstoffhaltigen Körper *durch directe Affinität*, bei einer Temperatur, welche ich auf 600 bis 700° schätze, auf einander einwirken können. Die hauptsächlichste Bedingung, auf welche es bei diesen Reactionen ankommt, ist die Mitwirkung der Zeit, wie ich schon so oft hervorgehoben habe. Die einfachsten Kohlenwasserstoffe und namentlich das Acetylen können bei hoher Temperatur nur während einer wenig beträchtlichen Zeit neben einander bestehen; sie wirken langsam auf einander ein und lassen Verbindungen und condensirte Producte entstehen, wenn sie nicht durch rasche Erkaltung auf eine so niedrige Temperatur gebracht werden, daß ihre gegenseitigen Verwandtschaftskräfte sich nicht mehr äußern.

Die meisten Kohlenwasserstoffe werden ohne Zweifel auf diese Art durch directe Synthesen hervorgebracht werden können, ebenso wie die homologen Kohlenwasserstoffe $(C_2H_2)_n$ durch indirecte Synthesen dargestellt worden sind, nämlich

unter Umständen, wo der Entstehungszustand mitwirkte, und wobei das Formen der Ausgangspunkt war, welches selbst sich in regelmässiger Weise, nach meinen Versuchen *), von der Ameisensäure ableitet.

Unter diesem Gesichtspunkte verdienen die durch die Condensation des Acetylen erhaltenen Producte eine ganz besondere Beachtung. Versuche, an welche ich bereits erinnert habe, und namentlich die Bildung des Benzins $C_{12}H_6 = 3 C_4H_2 = 3 (C_2H)_2$ mittelst Kupfer und dreifachgebromten Formens $(C_2H)Br_3$, hatten mich schon dahin geführt, das Benzin als durch die Vereinigung von 3 Moleculen Acetylen hervorgebracht anzusehen; es wurde oben gezeigt, dafs, wie es scheint, dieselbe Entstehungsweise auch dem Styrol beigelegt werden kann. Das Acetylen wäre also der eigentliche Erzeuger der aromatischen Reihen. Stellen wir die Reihenfolge der Kohlenwasserstoffe $(C_2H_2)_n$, von welchen sich die eigentlich so genannten fetten Säuren ableiten, neben die Reihenfolge der Kohlenwasserstoffe $(C_2H)_{2n}$, von welchen sich die aromatischen Säuren ableiten :

Erstes Glied (unbekannt)	C_2H_2	Acetylen $(C_2H)_2 =$	C_4H_2
Aethylen	$(C_2H_2)_2$	Fumaren (unbekannt) .	$(C_4H_2)_2$
Propylen	$(C_2H_2)_3$	Benzin	$(C_4H_2)_3$
Butylen	$(C_2H_2)_4$	Styrol	$(C_4H_2)_4$
Amylen	$(C_2H_2)_5$	Naphtalinwasserstoff .	$(C_4H_2)_5$
Caproylen	$(C_2H_2)_6$	Diphenylwasserstoff .	$(C_4H_2)_6$
Oenanthylen	$(C_2H_2)_7$	Benzyl	$(C_4H_2)_7$
Caprylen	$(C_2H_2)_8$	Retinolen	$(C_4H_2)_8$

Ich habe bereits experimental gezeigt, dafs die ganze erste Reihe durch Condensation des ersten Gliedes derselben erhalten werden kann, unter Umständen wo der Entstehungszustand mitwirkt; ich hoffe auch in bestimmter Weise zeigen zu können, dafs die Glieder der zweiten Reihe in ähnlicher

*) Vgl. Leçons sur les méthodes générales de synthèse, p. 156 u. 343.

Weise durch die Condensation des Acetylens, im freien Zustand oder im Entstehungszustande desselben, hervorgebracht werden können.

Das Ganze der von mir erhaltenen Resultate geht also darauf hinaus, experimental festzustellen, daß zwei Fundamental-Kohlenwasserstoffe, die einfachsten von allen, C_2H_2 und $(C_2H)_2$, durch ihre successiven Condensationen und Verbindungen, unter sich und mit Wasserstoff, im freien Zustand und im Entstehungszustand, alle anderen Kohlenwasserstoffe entstehen lassen.

Ueber einige Zersetzungen des Chloräthyls; von Lothar Meyer.

Durch Kekulé's Entdeckung der vierfachen Sättigungscapacität des Kohlenstoffatoms *) ist die Erforschung der zahlreichen Isomerieen der organischen Verbindungen zu einer sehr bestimmten, wohl definirbaren Aufgabe geworden. Aus der Erkenntniß des vierfachen stöchiometrischen Werthes des Kohlenstoffatoms folgte unmittelbar die Einsicht in die kettenförmige Gliederung der Atomgruppen und somit die Frage nach der Reihenfolge der Glieder in der Kette. Den Grund und das Wesen einer Isomerie erkennen heißt jetzt so viel, als die verschiedene Ordnung der Atome in den isomeren Verbindungen feststellen.

Dieses Problem ist verhältnißmäfsig einfach für solche Verbindungen, welche außer Kohlenstoff nur einwerthige Elemente enthalten. Unter diesen können die Verbindungen eines einzigen Kohlenstoffatoms keine Isomerie zeigen, es

*) Diese Annalen 1857, Bd. CIV, S. 133.