

# ANNALEN

DER

## CHEMIE UND PHARMACIE.

---

CVI. Bandes zweites Heft.

---

---

Ueber die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs;  
von *August Kekulé*.

---

Vor einiger Zeit \*) habe ich Betrachtungen „über die s. g. gepaarten Verbindungen und über die Theorie der mehratomigen Radicale“ mitgetheilt, deren weitere Ausführung und Vervollständigung jetzt, um Mißverständnissen vorzubeugen, zweckmäfsig erscheint.

Meine damalige Mittheilung hat von Seiten Limpricht's Bemerkungen \*\*) veranlafst, auf deren gröfseren Theil näher einzugehen ich mich nicht veranlafst finde \*\*\*). Eine der-

---

\*) Diese Annalen CIV, 129.

\*\*) Dasselbst CV, 177.

\*\*\*) In Betreff der Berechtigung meiner damaligen Aussprüche vergleiche man : Diese Annalen CII, 249 : „neue Ansicht“ ; „ist die neue Ansicht“ u. s. w. Diese Annalen CII, 259 : „Es hiefse den That-sachen geradezu widersprechen, wenn man die Sulfobenzoësäure noch fernerhin als *gepaarte Schwefelsäure* u. s. w. aufführen wollte“. Diese Annalen CIII, 71 : „Als gepaarte Säuren bleiben dieser Begriffsbestimmung nach noch übrig : 3) diejenigen, welche aus einer organischen und einer zweibasischen unorganischen sich bilden, von denen *nur* die mit *Schwefelsäure gepaarten* bekannt sind“.

selben bedarf indefs, insofern sie theoretisch wichtige Fragen betrifft, doch der Besprechung. Limpricht meint nämlich, meine frühere Bemerkung : „Dafs die von ihm und v. UsLAR vertheidigte Ansicht unerklärt lasse, wie durch Substitution von  $\text{SO}_2$  an die Stelle von H aus der einbasischen Essigsäure die zweibasische Sulfoessigsäure entstünde u. s. w.“ sei unbegründet. Er sagt (a. a. O. S. 182) : „Wie also nach unserer Ansicht die zweibasische Natur der erwähnten Sulfosäuren unerklärt bleiben soll, ist nicht recht einzusehen, mit unserer Ansicht ist vielmehr eine andere Basicität der Säuren ganz unverträglich“. Ich bin jetzt noch wie früher der Ansicht, dafs zwar das s. g. *Basicitätsgesetz*\*) die zwei-

---

\*) Da diese, wie Strecker (CIII, 334) den wiederholten ungenauen Citaten gegenüber mit Recht hervorhebt, von ihm herrührende und von Gerhardt nur modificirte Regel, die unstreitig in vielen Fällen zutrifft und deshalb gewifs zweckmäfsig ist, in neuerer Zeit oft als „allgemein gültiges Gesetz“ hingestellt wird, ist es nöthig, darauf aufmerksam zu machen, dafs sie diefs nicht ist, dafs sie vielmehr nur zutrifft, wenn man sie nicht zu weit ausdehnt, namentlich nicht auf die Fälle, auf welche sie nicht paßt; oder aber, wenn man die Basicität der einwirkenden Substanzen oder des Productes nach Willkür annimmt.

Einige Beispiele werden diefs zeigen.

Die Aethylschwefelsäure ist einbasisch; nach der Regel von Strecker (oder der von Gerhardt) mufs sie einbasisch sein, wenn man den Alkohol als neutral annimmt.

Die Phenylschwefelsäure ist einbasisch wie die Aethylschwefelsäure; die Regel zeigt diefs, wenn man die Carbonsäure als indifferent, als Phenylalkohol betrachtet, wenn man ihre Basicität, wie die des Alkohols = 0 annimmt.

$$B = 2 + 0 - (2 - 1) = 1.$$

Die Nitroproducte der Carbonsäure sind einbasische Säuren; Limpricht und v. UsLAR zeigen (CII, 246 f.) mit Gerhardt (Traité IV, 834), dafs diefs so sein mufs, weil für Pikrinsäure z. B. :

$$B = 3 + 1 - (4 - 1) = 1.$$

Dabei wird einmal die Basicität der Carbonsäure = 1, das anderemal = 0 angenommen; so gelingt es, die Regel für beide

basische Natur dieser Säuren, bis zu einem gewissen Grad wenigstens, voraussehen läßt, *nicht aber* die *neue*, von Limpricht und v. UsLAR vertheidigte Ansicht, die Sulfosäuren seien Substitutionsproducte.

Fälle passend und zu einem „allgemein gültigen Gesetz“ zu machen, zu welchem jetzt erst „die einzige Ausnahme entdeckt worden ist“ (CV, 185).

Wer soll nun aber entscheiden, ob die Carbolsäure ein indifferenten Alkohol oder eine einbasische Säure ist? Läßt man die Bildung der einbasischen Phenylschwefelsäure entscheiden, setzt man also die Basicität der Carbolsäure = 0, so macht die Pikrinsäure eine Ausnahme vom „Gesetz“. Verfährt man umgekehrt, leitet man aus der Bildung der Pikrinsäure u. s. w. die Ansicht her, die Carbolsäure sei eine einbasische Säure, so macht die Phenylschwefelsäure eine Ausnahme, sie müßte zweibasisch sein, wie die Essigschwefelsäure, denn :

$$B = 2 + 1 - (2 - 1) = 2.$$

Da sie aber dennoch einbasisch ist, so muß man wohl (vgl. CV, 185) den Grund in noch unerforschten Verhältnissen der Carbolsäure suchen; man kann etwa annehmen (vgl. CIII, 80), dafs es zwei verschiedene Carbolsäuren giebt, von welchen die eine eine einbasische Säure, die andere wie der Alkohol ein indifferenten Körper ist.

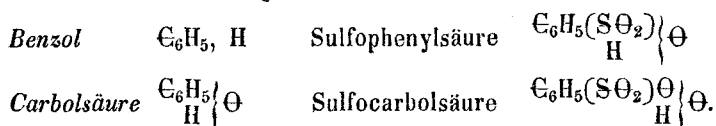
Aehnlich geht es bei vielen amidartigen Verbindungen. Für die Amide der einbasischen Säuren giebt die Regel von Strecker und die von Gerhardt die Basicität = 0; für viele Amide weiß man indess seit länger, für das Acetamid hat es Strecker selbst vor Kurzem gezeigt, dafs sie sich mit einzelnen Metalloxyden direct verbinden, also wie einbasische Säuren verhalten.

Für die Imide giebt die Regel von Strecker die Basicität = 0, die von Gerhardt = 1; Strecker führt dies (CIII, 335) zu Gunsten seiner Regel auf, und doch weiß man, dafs das Succinimid (z. B.) mit Silberoxyd und Quecksilberoxyd salzartige Verbindungen liefert, und man betrachtet die Cyansäure fast allgemein als Imid der Kohlensäure und gleichzeitig als einbasische Säure.

Man sieht, die ganze Frage läuft darauf hinaus: was ist eine Säure? Ein Körper, in welchem Wasserstoff durch Metalle vertreten werden kann, oder ein Körper, bei dem solche Vertretung gerade mit besonderer Leichtigkeit stattfindet? und mit welcher, wo ist die Grenze?

Ich bin jetzt genöthigt, etwas ausführlicher auf diesen Gegenstand einzugehen, was ich früher absichtlich vermied.

Ich sehe zunächst nicht ein, was man *damit* sagen will: „die Sulfosäuren sind Substitutionsproducte“. Unter Substitution hat man von jeher eine Vertretung einer gewissen Anzahl von Atomen durch eine äquivalente Menge anderer Atome verstanden. In welcher Weise nun die Sulfobenzol-säure als Substitutionsproduct des Benzols, die Sulfocarbolsäure als Substitutionsproduct der Carbonsäure betrachtet werden soll, weifs ich nicht. Man sagt, die Gruppe  $\text{SO}_2$  tritt ins Radical ein an die Stelle von Wasserstoff (CII, 248 u. 249); sie *substituirt*; ich frage: was?



Wenn die Wirkung der Schwefelsäure bei Bildung solcher Sulfosäuren eine Substitution wäre, so müfste zunächst der Typus beibehalten werden; wenigstens ist dies, seitdem Laurent die Substitutionstheorie aufstellte, bis jetzt die herrschende Ansicht gewesen. In diesen Fällen wird aber der Typus verändert, und selbst wenn man von diesem absieht und nur die Radicale betrachtet, wie dies für die Sulfo-benzoësäure und die Sulfosalicylsäure geschehen ist, so kann man wohl fragen: was wird vom Radical Phenyl substituirt, wenn Sulfophenylsäure oder Sulfocarbolsäure entstehen? Für die Sulfoessigsäure, Sulfobenzoësäure u. s. w. ist die Annahme gemacht worden (CIII, 73; CV, 183 ff.): die Gruppe  $\text{SO}_2$  substituirt ein Atom H, obgleich sie zwei Atomen H, *äquivalent* sei; man kann wohl die Erwartung aussprechen, dafs die Mehrheit der Chemiker eine solche Erweiterung des Begriffes von Substitution nicht annehmen werde. Warum nun aber bei solcher „Substitution“ (wenn man den Namen

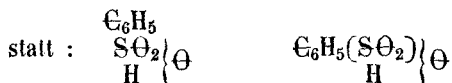
gebrauchen will, obgleich er offenbar nicht gebraucht werden kann) das Radical seine Basicität ändert, warum aus einem Körper, den man dem Typus  $H_2\Theta$  zuzählt, ein Körper entsteht, der dem Typus  $2 H_2\Theta$  zugehört, ist damit immer noch nicht erklärt, eben so wenig wie der Uebergang des dem  $H_2$  Typus zugehörigen Benzols in die dem Typus  $H_2\Theta$  zugehörige Sulfophenylsäure, durch Eintritt der Gruppe  $S\Theta_2$  an die Stelle von 0 Atom H im Radical. — Diefs sind, etwas ausführlicher wie früher, die Bedenken, die ich damals in dem oben wiederholten Satz andeutete. Wenn aber der Satz (CIII, 74) : „Bei den übrigen Substitutionen, für die sich die Sulfosäuren als Repräsentanten aufstellen lassen, mufs, wenn für 1 Atom H des organischen Radicals ein Säureradical äquivalent 2 Atomen Wasserstoff eintritt, nothwendig dessen Aequivalent in acidem Wasserstoff, d. h. die Basicität um 1 erhöht werden; das verdrängte Wasserstoffatom kann defshalb nicht ausscheiden u. s. w.“ als Erklärung gelten soll (CV, 184), so kann ich darin nicht beistimmen. Ich gestehe vielmehr, dafs ich den Sinn dieses Satzes nicht recht verstehe; es sei denn, dafs damit gesagt sein soll : dafs die eine Hälfte des zweiatomigen Radicals  $S\Theta_2$  an die Stelle von einem Atom Wasserstoff tritt, und dafs so, weil die andere Hälfte von ihr nicht trennbar ist, nicht nur diese, sondern auch noch die mit ihr verbundenen Atome mit der Moleculargruppe zusammengehalten werden; und dafs so eine eben defshalb einem complicirteren Typus zugehörige Substanz erzeugt wird. Soll diefs der Sinn jenes Satzes sein, so ist es genau die Ansicht, die ich früher (CIV, 141) entwickelte\*).

Man wird daraus sehen, dafs die Uebereinstimmung in den Ansichten über gepaarte Verbindungen (CV, 180) nicht

---

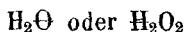
\*) Vgl. übrigens Gerhardt, Traité IV, 666.

allzugrofs ist, und dafs der Unterschied der Ansichten nicht wesentlich in der Schreibweise der Formeln liegt (CV, 182); dafs vielmehr die Ansichten selbst gröfsere Verschiedenheiten zeigen, als die Formeln, durch welche sie angedeutet werden sollen. Ich habe nichts dagegen, wenn man die Sulfo-benzolsäure z. B.



schreibt; vorausgesetzt, dafs man mit dieser Formel nicht etwa bezeichnen will, dafs die Sulfo-benzolsäure ein Substitutionsproduct sei.

Ich halte es für geeignet, bei der Gelegenheit darauf aufmerksam zu machen, dafs der Schreibweise der Formeln nach, seitdem die typische Schreibweise sich eingebürgert hat, eine gröfsere Uebereinstimmung der Ansichten stattzufinden scheint, als dies wirklich der Fall ist; indem manche Chemiker zwar die äufsere Form der neuen Typentheorie vollständig adoptirt haben, die Idee aber, die derselben zu Grunde liegt, entweder mißverstehen, oder doch verschieden auffassen. Ein einfaches Beispiel wird dies zeigen. Limpricht, der zuerst in Deutschland in einem Lehrbuch (Grundrifs der organ. Chemie) sich der typischen Schreibweise und der darauf begründeten Systematik bediente, nimmt z. B., eben so wie ich, einen Typus Wasser an, den wir mit :



bezeichnen. Die Idee, die wir durch diese Formeln ausdrücken, ist offenbar verschieden, obgleich die Formel identisch ist. Limpricht sagt darüber (Grundrifs S. 3 ff.) : „In der Anordnung der Bestandtheile der organischen Verbindungen bemerkt man die gröfste Aehnlichkeit mit gewissen unorganischen Verbindungen, so dafs diese als Typus jener erscheinen. Wir stellen folgende Typen auf : Wasserstoff

$$= \left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\}; \text{ Wasser} = \left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}_2 \text{ u. s. f.}^* \text{; er nimmt dabei O}_2 \text{ für zwei Atome Sauerstoff und betrachtet das Wasser selbst als HO}^* \text{). Ich meinerseits bezeichne mit der Formel H}_2\text{O, dafs die einfachste Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff zwei Atome Wasserstoff auf ein Atom Sauerstoff enthält und enthalten mufs, und dafs es keine kleinere Menge dieser Verbindung geben kann, weil der Sauerstoff zweiatomig ist. Ich rechne alle die Körper zu demselben Typus, bei welchen aus derselben Ursache, also durch ein zweiatomiges Element (oder Radical), zwei einatomige zu einem untheilbaren Ganzen, zu einem Molecül, zusammengehalten werden. Für mich hat der Typus Wasser nur dann Sinn, wenn die zwei Atome Sauerstoff von Limpricht ein untheilbares Ganze, also ein Atom sind; ich verstehe nicht, wie die Aehnlichkeit organischer Verbindungen mit dem Wasser dazu führen kann, sie als dem Typus H}_2\text{O}_2 \text{ zugehörig zu betrachten, wenn man das Wasser selbst als HO betrachtet; ich verstehe, mit einem Wort, den Typus Wasser nicht, wenn das Wasser nicht seinem eigenen Typus zugehört.}$$

Die Verschiedenheit der Ansichten, die sich bei diesem einfachsten Beispiel zeigt, wiederholt sich natürlich bei allen chemischen Verbindungen; sie findet selbst dann statt, wenn die Formeln zufällig identisch sind. — Der Umstand, dafs

---

\*) Seite 2 (Grundrifs) wird zwar  $\text{O} = 16$  und  $\text{H}_2\text{O}_2 = 18$  als geringster Wirkungswerth für organische Verbindungen für wahrscheinlich erklärt; die Vorrede giebt indess die Gründe, warum  $\text{O} = 8$  beibehalten und im ganzen Werk das Wasser mit  $\text{HO}$  bezeichnet wird; so dafs die Menge Wasser, welche nach dem Geist der Typentheorie die geringst mögliche ist, stets  $2 \text{HO}$  geschrieben wird.

Da Limpricht sich über diesen Gegenstand seitdem nicht ausgesprochen hat, vielmehr das Wasser noch  $\text{HO}$  schreibt, mufs man wohl annehmen, dafs diefs noch seine Ansicht ist.

diese tiefgehende Verschiedenheit der Ansichten, wie es scheint, ziemlich allgemein übersehen wird, wird es entschuldigen, wenn ich sie in den folgenden Betrachtungen besonders hervorzuheben suche. Dabei muß ich wiederholt hervorheben, daß ich einen großen Theil dieser Ansichten in keiner Weise für von mir herrührend halte, vielmehr der Ansicht bin, daß außer den früher genannten Chemikern (Williamson, Odling, Gerhardt), von welchen ausführlichere Betrachtungen über diese Gegenstände vorliegen, auch andere die Grundideen dieser Ansichten wenigstens theilen; vor allen Wurtz, der es zwar nie für nöthig hielt, seine Ansichten ausführlicher zu entwickeln, uns anderen aber gestattet, sie in jeder seiner classischen Arbeiten, durch welche die Entwicklung dieser Ansichten erst möglich wurde, zwischen den Zeilen zu lesen.

---

Der Kürze wegen scheint es zweckmäfsig, auf Anführung und Kritik der jetzt herrschenden Ansichten Verzicht zu leisten, meine Anschauung meistens nur anzudeuten, und die Zahl der Beispiele, die sich zudem mit Leichtigkeit aus allen Körpergruppen in beliebiger Anzahl beibringen lassen, möglichst zu beschränken.

---

Ich halte es für nöthig und, bei dem jetzigen Stand der chemischen Kenntnisse, für viele Fälle für möglich, bei der Erklärung der Eigenschaften der chemischen Verbindungen zurückzugehen bis auf die Elemente selbst, die die Verbindungen zusammensetzen. Ich halte es nicht mehr für Hauptaufgabe der Zeit, Atomgruppen nachzuweisen, die gewisser Eigenschaften wegen als Radicale betrachtet werden können, und so die Verbindungen einigen Typen zuzuzählen, die da-



bei kaum eine andere Bedeutung als die einer Musterformel haben. Ich glaube vielmehr, dafs man die Betrachtung auch auf die Constitution der Radicale selbst ausdehnen, die Beziehungen der Radicale unter einander ermitteln, und aus der Natur der Elemente ebensowohl die Natur der Radicale, wie die ihrer Verbindungen herleiten soll. Die früher von mir zusammengestellten Betrachtungen über die Natur der Elemente, über die Basicität der Atome, bilden dazu den Ausgangspunkt. Die einfachsten Combinationen der Elemente unter einander, so wie sie durch die ungleiche Basicität der Atome bedingt werden, sind die einfachsten Typen. Die Verbindungen können bestimmten Typen zugezählt werden, sobald bei der gerade in Betracht gezogenen Reaction die Verbindung von der Seite angegriffen wird, wo sie die für den Typus charakteristische Reaction zeigt. Radical nenne ich dabei den Rest, der bei der betreffenden Reaction gerade nicht angegriffen wird, um dessen Constitution man sich also für den Augenblick nicht weiter kümmert.

Um verständlicher zu werden, scheint es geeignet, zunächst die Vorstellung mitzuthemen, die ich von dem Vorgang bei chemischen Metamorphosen habe. Es scheint mir nämlich, als ob die Hauptursache mancher Unklarheit in den Ansichten durch die einseitige Vorstellung veranlafst werde, die man von chemischen Metamorphosen hat \*).

#### *Chemische Metamorphosen; Verbindung und Zersetzung.*

Während man sich früher meist damit begnügte, das Endresultat einer chemischen Action in einer Gleichung

---

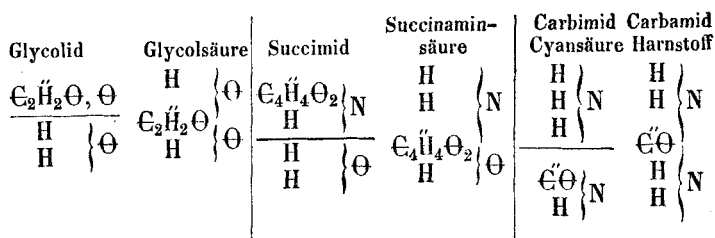
\*) Vgl. übrigens Laurent's geistreiche Betrachtungen über diesen Gegenstand; *Méthode de Chimie* S. 408 u. a.

auszudrücken, hat man in neuerer Zeit eine Vorstellung, die seit lange auf einzelne Körpergruppen in Anwendung war, allgemein auf alle chemischen Metamorphosen angewandt; man hat sich bemüht, alle Reactionen als doppelte Zersetzung aufzufassen. Die Gerhardt'sche Typentheorie beruht, wie Gerhardt selbst hervorhebt (Traité IV, 586), auf Annahme dieser Reaction als *réaction type* (IV, 570 ff.). Aus dem Folgenden wird, wie ich hoffe, klar werden, daß diese Auffassung nicht allgemein genug ist, insofern sie nicht auf alle Metamorphosen anwendbar ist, und weil sie selbst für die Fälle, auf welche sie paßt, nicht hinlänglich tief in der Erklärung geht.

Die chemischen Metamorphosen können in Bezug auf die dabei stattfindenden Vorgänge zunächst unter folgende Gesichtspunkte zusammengefaßt werden :

1) *Directe Addition*, von zwei Molecüle zu einem, findet verhältnißmäßig selten statt; indessen addirt sich *direct* :  $\text{NH}_3$  zu  $\text{HCl}$ ;  $\text{PCl}_3$  zu  $\text{Cl}_2$  u. s. w. Für die dem Typus  $\text{NH}_3$  zugehörigen Körper ist es sogar die am meisten charakteristische Reaction, daß sie sich zu einem Molecül einer dem Typus  $\text{H}_2$  zugehörigen Substanz *direct* addiren. Auch die isolirten zweiatomigen Radicale addiren sich *direct* zu 1 Molecül  $\text{Cl}_2$  u. s. w., z. B. Kohlenoxyd, Elayl u. s. w.

2) *Vereinigung mehrerer Molecüle durch Umlagerung eines mehratomigen Radicals*. — Die Bildung von Schwefelsäurehydrat aus  $\text{S}\Theta_3$  und  $\text{H}_2\Theta$ , die des Nordhäuser Vitriolöls aus wasserfreier Schwefelsäure und Schwefelsäurehydrat, das Entstehen der Hydrate zweibasischer Säuren bei Einwirkung von Wasser auf das Anhydrid, die Bildung der Aminsäuren bei Einwirkung von Wasser auf das Imid, die der Amide bei Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf Imid u. s. w. gehören hierher. Z. B. :



Das umgekehrte findet bei vielen Zersetzungen statt, z. B. bei Bildung der Anhydride zweibasischer Säuren, beim Zerfallen von Succinamid zu  $\text{NH}_3$  und Succinimid. In beiden Fällen wird die Anzahl der Molecüle verändert und deshalb bei gasförmigen Körpern auch das Volum.

In einer bei weitem gröfseren Anzahl von Metamorphosen bleibt die Anzahl der Molecüle dieselbe (bei Gasen dann auch das Volum). Die Veränderung läfst sich dann auffassen, als habe das eine Molecül einen Theil seiner Bestandtheile gegen Bestandtheile des anderen ausgetauscht. Unter den Metamorphosen, die man gewöhnlich als :

3) *Wechselseitige Zersetzung* oder *doppelter Austausch* bezeichnet, müssen indess wesentlich zwei Arten unterschieden werden. Es ist zunächst einleuchtend, dafs stets äquivalente Mengen ausgetauscht werden; also ein *einatomiges* Radical gegen ein anderes *einatomige*; ein *zweiatomiges* gegen ein anderes *zweiatomiges* oder aber gegen zwei *einatomige* u. s. w. Findet dabei Austausch von gleichatomigen Radicalen gegen einander statt, so bleibt die Anzahl der Molecüle ungeändert; wird dagegen ein *zweiatomiges* Radical durch zwei *einatomige* ersetzt, so spaltet sich das vorher untheilbare Molecül, weil die Ursache des Zusammenhangs wegfällt, in zwei kleinere Molecüle; umgekehrt werden bisweilen, wenn an die Stelle von zwei *einatomigen* Radicalen ein *zweiatomiges* tritt, zwei vorher getrennte Molecüle zu einem untheilbaren Ganzen (zu einem Molecül) vereinigt.

Es ist unnöthig, für solchen „doppelten Austausch“ Beispiele anzuführen; eben so kann eine weitere Ausführung der Betrachtungen über das Zerfallen oder Vereinigtwerden durch Eintritt einatomiger Radicale an die Stelle von mehratomigen oder umgekehrt umgangen werden, da diese Betrachtung in derselben Weise, in welcher ich sie früher, gelegentlich der Thiaccetsäure, mittheilte, von Gerhardt auf alle Körpergruppen ausgedehnt worden ist.

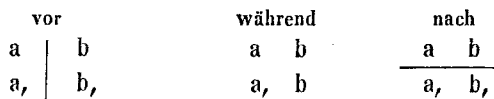
Hervorgehoben zu werden verdient nur noch, dafs die Betrachtung solcher Metamorphosen als wechselseitiger Austausch ein treffliches Mittel an die Hand giebt, um die Basicität der Radicale (und der Elemente) zu erkennen.

Es läfst sich nicht läugnen, dafs die Auffassung solcher Metamorphosen als wechselseitiger Austausch wenigstens die Beziehungen, in welchen die nach der Einwirkung vorhandenen Molecüle zu den vorher dagewesenen stehen, in möglichst einfacher Weise ausdrückt. Sie ist aber, abgesehen von den oben erwähnten Additionen, auch auf eine Anzahl anderer Metamorphosen nicht anwendbar, und giebt auferdem nicht eigentlich eine Vorstellung von dem, was während der Reaction vor sich geht; kann vielmehr (namentlich bei den gebräuchlichen Ausdrücken: ein Radical tritt aus, wird ersetzt u. s. w.) zu der offenbar irrigen Vorstellung Veranlassung geben, als existirten die Radicale (und Atome) während des Austausches, während sie gewissermassen unterwegs sind, in freiem Zustand.

Die einfachste und auf alle chemischen Metamorphosen anwendbare Vorstellung ist folgende:

Wenn zwei Molecüle auf einander einwirken, so ziehen sie sich zunächst, vermöge der chemischen Affinität, an und lagern sich an einander; das Verhältnifs zwischen den Affinitäten der einzelnen Atome veranlafst dann, dafs Atome in stärksten Zusammenhang kommen, die vorher den verschie-

denen Molecülen angehört hatten. Deshalb zerfällt die Gruppe, welche nach einer Richtung getheilt sich an einander gelagert hatte, jetzt, indem Theilung nach anderer Richtung stattfindet \*) :



Vergleicht man dann das Product mit dem Material, so kann die Zersetzung als wechselseitiger Austausch aufgefasst werden.

In der Mehrzahl der Fälle wird die Kraft, welche die Aneinanderlagerung der Molecüle veranlafste, auch die Zersetzung hervorbringen; es ist indefs denkbar, und es kommen Fälle der Art vor, dafs die Affinität der den verschiedenen Molecülen zugehörenden Atome zwar die Anlagerung der

\*) Man kann sich denken, dafs dabei während der Annäherung der Molecüle schon der Zusammenhang der Atome in denselben gelockert wird, weil ein Theil der Verwandtschaftskraft durch die Atome des anderen Molecüls gebunden wird, bis endlich die vorher vereinigten Atome ganz ihren Zusammenhang verlieren und die neu gebildeten Molecüle sich trennen. — Bei dieser Annahme giebt die Auffassung eine gewisse Vorstellung von dem Vorgang bei Massenwirkung und Katalyse. Gerade so nämlich, wie ein Molecül eines Stoffes auf ein Molecül eines anderen einwirkt, so wirken auch alle anderen in der Nähe befindlichen Molecüle : sie lockern den Zusammenhang der Atome. Das nächstliegende Molecül wirkt am stärksten und erleidet mit dem stofflich verschiedenen wechselseitige Zersetzung; die entfernter liegenden sind ihm dabei behülflich; sie erleiden, während sie den Zusammenhang der Atome im anderen Molecül lockern, selbst die gleiche Veränderung, sobald aber die Zersetzung stattgefunden hat, gewinnen sie ihren früheren Zusammenhang wieder. Massenwirkung und Katalyse unterscheiden sich dieser Auffassung nach nur dadurch von einander, dafs bei Massenwirkung das katalytisch-wirkende Molecül gleichartig mit einem der sich zersetzenden, bei Katalyse dagegen stofflich verschieden von beiden ist.

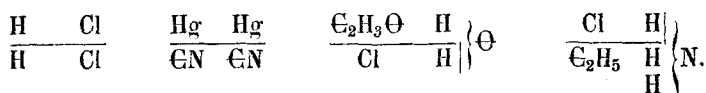
Molecüle, aber innerhalb derselben Bedingungen wenigstens nicht das Zerfallen der so entstandenen Atomgruppe zu zwei neuen Molecülen veranlaßt.

Von besonderem Interesse sind daher die Fälle, bei welchen das Zwischenstadium, die Aneinanderlagerung der Molecüle sich festhalten, durch willkürliche Veränderung der Bedingungen sich die Zersetzung aber doch zu Ende führen läßt. Wenn z. B. Chlorzink auf Alkohol einwirkt, so entsteht eine additionelle Verbindung; beim Erwärmen tritt dann die Zersetzung ein, die in den meisten Fällen direct erfolgt.

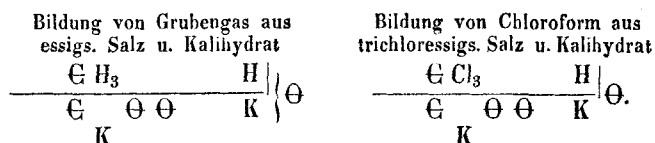
Die früher besprochenen additionellen Verbindungen sind solche Aneinanderlagerung zweier Molecüle, bei welchen innerhalb der gerade stattfindenden Bedingungen die Metamorphose nur bis zu der, der eigentlichen Zersetzung vorausgehenden Aneinanderlagerung geht, also gewissermaßen unvollendet bleibt. Dafs dies auch bei den additionellen Verbindungen der dem  $\text{NH}_3$ typ zugehörigen Substanzen der Fall ist, zeigt das von Baeyer vor Kurzem entdeckte Verhalten der Arsenmethylverbindungen gegen Chlor. Das Kakodylchlorid addirt sich, indem es die für den Typ  $\text{NH}_3$  charakteristische Reaction zeigt, direct zu Chlor; der gebildete (dem Typ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zugehörige) Körper zerfällt dann bei gelinder Hitze zu Chlormethyl und Arsenmonomethyldichlorid. Sieht man dabei von der Bildung des krystallisirbaren Kakodyltrichlorids ab, so erscheint die Zersetzung als doppelter Austausch; aber die vorher gebildete additionelle Verbindung kann in dem Fall noch mit verhältnißmäßiger Leichtigkeit festgehalten werden. Das Arsenmonomethyldichlorid addirt sich ebenfalls wieder zu Chlor, aber die dabei erzeugte Verbindung ist so leicht zersetzbar, dafs es der Anwendung eines Kältegemisches bedarf, um sich davon zu überzeugen,

dafs dem s. g. doppelten Austausch eine Addition vorausgeht \*).

Man kann sich leicht davon überzeugen, dafs diese Anschauung auf alle Metamorphosen anwendbar ist, die nur irgend als doppelter Austausch aufgefaßt werden können, z. B. :

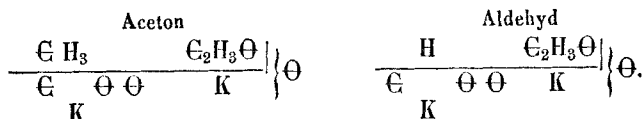


Sie läßt aber auch eine Anzahl von Reactionen allen übrigen analog erscheinen, die man nicht wohl als doppelten Austausch betrachten kann. (Es sei denn, dafs man die Hyperoxyde als des wechselseitigen Austausches fähige Radicale will gelten lassen, wozu sich die Chemiker bis jetzt nicht entschliessen konnten, obgleich es Laurent oft als einfache Consequenz verlangte.) Z. B. :



Eben so die Bildung der Acetone, der intermediären Acetone und der Aldehyde :

\*) Ein solches Zerfallen findet wahrscheinlich bei allen dem Typus  $\text{NH}_3 + \text{HCl}$  zugehörenden Substanzen statt; wenigstens spricht die Dampfdichte des Salmiaks, des Phosphorsuperchlorids u. s. w. dafür, dafs diese Körper nicht unzersetzt flüchtig sind, dafs ihr Dampf vielmehr ein Gemenge zweier Dämpfe ist, die bei Temperaturerniedrigung sich wieder vereinigen, wie dies für das Teträthylammoniumjodid z. B. mit Sicherheit nachgewiesen ist. (Dieselbe Ansicht ist im Märzhefte der Annalen, CV, 390 ff., besprochen worden; die vorliegende Abhandlung Kekulé's kam der Redaction nach dem Schlusse des genannten Hefts, vor der Ausgabe desselben, zu. D. R.)



Auch die Bildung des Chlorpikrins \*) bei Einwirkung von Salpetersäure auf Chloral gehört hierher und erscheint vollständig analog der Bildung des Chloroforms aus Chloral:



Sind die sich zersetzenden Molecüle complicirter zusammengesetzt, so ist es möglich, dafs solche Spaltungen gleichzeitig nach verschiedener Richtung vor sich gehen; so dafs verschiedene Producte gleichzeitig und alle primär auftreten, also nicht nothwendig mehrere Reactionen auf einander folgen müssen.

#### *Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Verbindungen.*

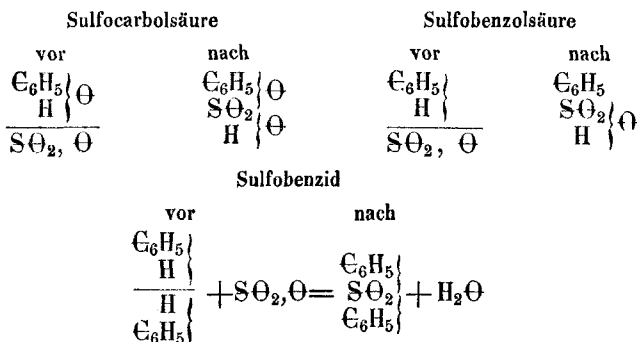
Die schwebende Streitfrage über die Constitution und Bildung der s. g. Sulfo Säuren u. s. w. läßt es zweckmäfsig erscheinen, diejenigen Wirkungen der Schwefelsäure auf organische Substanzen, bei welchen s. g. gepaarte Verbindungen entstehen, etwas genauer zu betrachten.

\*) Ich will bei der Gelegenheit mittheilen, dafs das Chlorpikrin, von dem ich früher zeigte (diese Annalen CI, 212), dafs es durch Destillation von Salpetersäure, Alkohol und Kochsalz erhalten wird, auch entsteht: 1) wenn flüssiges oder festes Chloral mit concentrirter Salpetersäure oder mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure destillirt wird, und 2) wenn man ein Gemenge von Holzgeist und Schwefelsäure über ein Gemenge von Salpeter und Kochsalz destillirt. Beide Bildungen characterisiren das Chlorpikrin als einen Körper der Methylgruppe; nach der letzteren erscheint es als Methylchlorid, in welchem Wasserstoff durch Chlor und NΘ<sub>2</sub> substituirt ist; nach der ersteren als nitrites Chloroform oder als Nitrid des dreifach-gechlorten Methyls.



Es lassen sich dabei wesentlich drei Fälle unterscheiden :

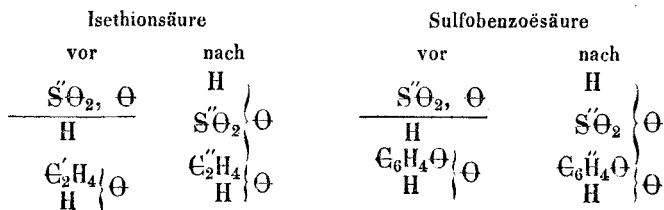
1) Mehrere Molecüle werden dadurch zu einem untheilbaren Molecül zusammengehalten, dafs das zweiatomige Radical der Schwefelsäure sich so umlagert, dafs die eine Hälfte desselben an die Stelle von *typischem* Wasserstoff tritt. Diefs ist der bei weitem häufigste Fall, es ist genau dieselbe Reaction, welche die Bildung von Schwefelsäurehydrat aus Schwefelsäureanhydrid und Wasser oder die Bildung des Nordhäuser Vitriolöls aus Schwefelsäureanhydrid und Hydrat veranlafst. Z. B. :



Hierher gehört, worauf ich früher schon aufmerksam machte (vgl. CIV, 149), auch die Bildung der Sulfosalicylsäure; ich habe also damals allerdings eine Analogie in dem Verhalten der Schwefelsäure zur Salicylsäure und zu den meisten übrigen organischen Substanzen nachgewiesen (vgl. CV, 186)\*).

\*) Die Schlussstelle meiner früheren Mittheilung bezieht sich übrigens weit weniger auf die Ansichten über die Sulfosäuren, als, wie man aus dem Zusammenhang leicht sehen kann, auf die in neuerer Zeit öfter geäußerten Ansichten über die Amidsäuren einbasischer Säuren und einige andere amidartige Körper.

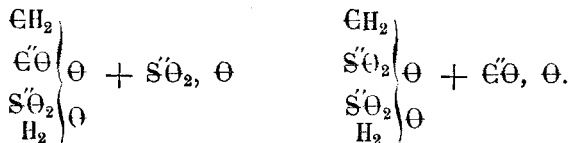
2) Verhältnißmäßsig selten sind bis jetzt die Fälle, bei welchen, bei der Umlagerung der Atome, die Hälfte des zweiatomigen Radicals  $S\Theta_2$ , statt an die Stelle des *typischen* Wasserstoffs zu treten, an die Stelle von *1 At. H des Radicals* tritt; bei denen also der Angriff der Schwefelsäure auf die organische Substanz gewissermaßen von der anderen Seite erfolgt. Dahin gehört die Bildung der Isethionsäure, die der Sulfoessigsäure, der Sulfobenzoësäure u. s. w.; z. B. :



3) Bisweilen tritt bei Einwirkung von Schwefelsäure auf eine organische Säure Kohlensäure aus, z. B. bei der Bildung der Disulfosäuren von Hofmann und Buckton (oder auch Kohlenoxyd bei Bildung von Walter's Sulfo-camphorsäure).

Die Bildung der Disulfometholsäure kann z. B. aufgefaßt werden als ein Austausch des zweiatomigen  $S\Theta_2$  gegen das zweiatomige  $C\Theta$  der vorher gebildeten Sulfoessigsäure.

Sulfoessigsäure +  $S''\Theta_2, \Theta$  giebt Disulfometholsäure +  $C''\Theta, \Theta$



#### *Radicale. Typen. Rationelle Formeln.*

Aus den im Vorhergehenden gegebenen Betrachtungen über den Vorgang chemischer Metamorphosen ist es klar, was ich damit sagen will : „ein Radical ist der bei einer

bestimmten Reaction gerade unangegriffen bleibende Rest.“ Man sieht deutlich, dafs : „je nachdem eine Zersetzung tiefer oder weniger tief eingreift, verschieden grofse Radicale angenommen werden können. Die Bildung des Acetons namentlich ist von Interesse, insofern zwei gleichartige Molecüle ungleich grofse Reste dabei liefern. Da nun die Begriffe von Radical und von Typus sich gegenseitig ergänzen, ist es schon daraus einleuchtend, dafs dieselbe Substanz auch verschiedenen Typen zugezählt werden kann \*).

---

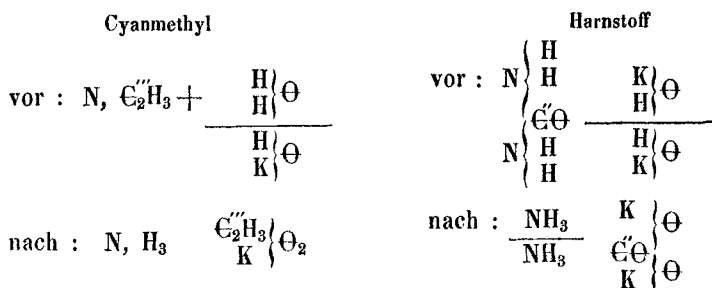
\*) Gegen diese von Gerhardt vertheidigte Ansicht sind in neuester Zeit wiederholt Widersprüche erhoben worden, indem man namentlich die bemerkenswerthen Resultate gegen sie auführte, welche Kopp in seinen Untersuchungen über das spec. Volum gewann. Man legt dabei den Typen eine andere Bedeutung bei, als sie eigentlich (nach Gerhardt u. s. w.) haben; statt sie für Ausdrücke gewisser Beziehungen in den Metamorphosen zu betrachten, nimmt man sie für Darstellung der Gruppierung der Atome in der bestehenden Verbindung; man legt den rationellen Formeln wieder nahezu den Werth bei, den sie früher hatten, indem man sie für Constitutionsformeln statt für Umsetzungsformeln gelten läfst. Es ist nun einleuchtend, dafs die Art, wie die Atome aus der in Zerstörung begriffenen und sich umändernden Substanz austreten, unmöglich dafür beweisen kann, wie sie in der bestehenden und unverändert bleibenden Substanz gelagert sind. Obgleich es also gewifs für eine Aufgabe der Naturforschung gehalten werden mufs, die Constitution der Materie, also wenn man will die Lagerung der Atome zu ermitteln: so mufs man zugeben, dafs nicht das Studium der chemischen Metamorphosen, sondern vielmehr nur ein vergleichendes Studium der physikalischen Eigenschaften der bestehenden Verbindungen dazu die Mittel bieten kann. Kopp's treffliche Untersuchungen werden dazu vielleicht Angriffspunkte abgeben; und es wird vielleicht möglich werden, für die chemischen Verbindungen „Constitutionsformeln“ aufstellen zu können, die dann natürlich unveränderlich sein müssen. Aber selbst wenn dies gelungen, sind verschiedene rationelle Formeln (Umsetzungsformeln) immer noch zulässig, weil ein, durch in bestimmter Weise gelagerte Atome erzeugtes Molecül, unter verschiedenen Bedingungen, in verschiedener Weise und an verschiedener Stelle sich spalten kann.

Da außerdem der Angriff auf eine Atomgruppe bald von der einen, bald von der anderen Seite erfolgen kann, wird bisweilen ein Bestandtheil als dem Radical zugehörig betrachtet werden müssen, der bei anderen Reactionen als dem Typus angehörig erscheint. Selbst die allereinfachsten Verbindungen zeigen ein solches wechselndes Verhalten und dann natürlich in höchst auffallender Weise. Alle Cyanverbindungen z. B. können bei gewissen Reactionen als Verbindungen des Radicals Cyan  $\equiv \text{CN}$  betrachtet werden; bei anderen Reactionen (immer dann, wenn dem Stickstoff Gelegenheit geboten wird,  $\text{NH}_3$  zu bilden) erscheinen sie als amidartige Verbindungen, d. h. als dem  $\text{NH}_3$ typ zugehörige Körper, in welchem H ersetzt ist durch irgend einen Rest : z. B. :

Blausäure	Cyanmethyl	Cyansäure	Harnstoff	Cyanamid	Cyan
Nitril der Ameisensäure	Nitril der Essigsäure	Imid der Kohlensäure	Amid der Kohlensäure	Amid des Imids der Kohlensäure	Nitril der Oxalsäure
$\text{N}, \overset{\text{C}}{\text{H}}$	$\text{N}, \overset{\text{C}}{\text{H}}_2$	$\text{N} \left\{ \begin{array}{l} \overset{\text{C}}{\text{O}} \\ \text{H} \end{array} \right.$	$\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{l} \overset{\text{C}}{\text{O}} \\ \text{H}_2 \end{array} \right.$	$\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{l} \overset{\text{C}}{\text{O}} \\ \text{H}_2 \end{array} \right.$	$\text{N}_2, \overset{\text{C}}{\text{O}}_2^*$

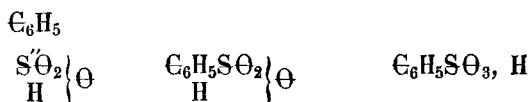
Betrachtet man die betreffenden Zersetzungen dieser Körper als „doppelten Austausch“, so sieht man deutlich, daß die s. g. Radicale gegen eine äquivalente Menge von Wasserstoff z. B. ausgetauscht werden. Bei der Einwirkung von Cyanmethyl auf Kalilauge z. B. tritt das dreiatomige Radical  $\overset{\text{C}}{\text{H}}_2$  an die Stelle von 3 Atomen H, von welchen 1 dem Kalihydrat, 2 dem Wasser zugehörten; bei der Zersetzung des Harnstoffs tritt das zweiatomige Radical  $\overset{\text{C}}{\text{O}}$  an die Stelle von 2 Atom H, welche 2 Moleculen Kalihydrat angehörten :

\*)  $\overset{\text{C}}{\text{O}}$  äquivalent 4 H;  $\overset{\text{C}}{\text{O}}_2$  äquivalent 6 H; vgl. weiter unten.



Die rationellen Formeln sind Umsetzungsformeln und können, bei dem heutigen Stand der Wissenschaft, nichts anderes sein. Indem sie durch die Schreibweise die Atomgruppen andeuten, die bei gewissen Reactionen unangegriffen bleiben (Radicale), oder die Bestandtheile hervorheben, die bei gewissen oft wiederkehrenden Metamorphosen gerade eine Rolle spielen (Typen), sollen sie ein Bild geben von der chemischen Natur der Körper. Eine jede Formel also, welche gewisse Metamorphosen einer Verbindung ausdrückt, ist *rationell*; von den verschiedenen rationellen Formeln aber ist diejenige die *rationellste*, welche die größte Anzahl von Metamorphosen gleichzeitig ausdrückt.

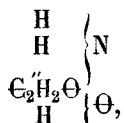
Von den drei rationellen Formeln der Sulfobenzol-säure z. B. :



bezeichnet die erste : 1) dafs 1 Atom H leicht gegen Metalle ausgetauscht werden kann, 2) dafs bei Einwirkung von  $PCl_5$  Chlor an die Stelle des typischen  $\Theta$  tritt und dabei neben HCl das Chlorid  $C_6H_5S\Theta_2$ , Cl entsteht; sie bezeichnet 3) dafs die Sulfobenzolsäure entstehen kann aus einer Phenyl- und einer Sulfurylverbindung; sie drückt also alle bekannten Metamorphosen dieser Säure aus und erinnert an ihre Beziehungen zum Benzol und zur Schwefelsäure. — Die

zweite drückt nur die Metamorphosen 1 und 2 aus, die dritte endlich (Wasserstoffsäuretheorie) bezeichnet nur die Salzzersetzungen und trägt allen übrigen Reactionen keine Rechnung. Die erste ist also entschieden die umfassendste und deshalb rationellste. Die Vortheile, welche die Schreibweise der Formeln nach „intermediären Typen“ gerade in der Beziehung bietet, treten (außer bei den Sulfosäuren) besonders deutlich hervor bei den complicirter zusammengesetzten stickstoffhaltigen Körpern.

Die Formel einer Aminsäure zeigt z. B. :

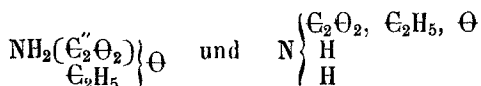


indem sie dieselbe gleichzeitig dem Typ  $\text{H}_2\Theta$  und  $\text{NH}_3$  zählt, daß dieselbe sich einerseits wie ein Hydrat, andererseits wie ein Körper des  $\text{NH}_3$ typs verhalten, also direct mit Säuren verbinden muß u. s. w.

Die Formel des Oxamethans zeigt ebenso, daß dieser Körper von einer Seite aus betrachtet als Amid, von der anderen als Aether erscheint :



Die zwei seither gebräuchlichen Formeln :



von welchen die eine das Oxamethan als Aether der Oxaminsäure, die andere als Amid der Aethyloxalsäure darstellt, sind in der That nur zusammengezogene Ausdrücke dieser Formel von verschiedenen Gesichtspunkten aus. Beides sind rationelle Formeln, die für eine gewisse Klasse von Reactionen

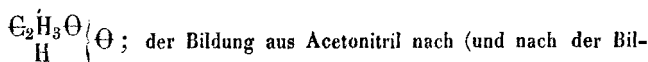
richtig sind; die Darstellung nach intermediären Typen ist eine Vereinigung beider und giebt als solche das vollständigste Bild.

Im allgemeinen wird immer die am weitesten auflösende Formel die Natur eines Körpers am vollständigsten ausdrücken. Wenn man also auch für gewöhnlich einer mehr empirischen Formel, die gerade die am häufigsten vorkommenden Reactionen ausdrückt, den Vorzug giebt, so muß man doch zugeben, daß die andere rationeller ist\*).

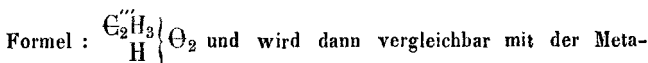
*Constitution der Radicale. Natur des Kohlenstoffs.*

Es ist öfter hervorgehoben worden, daß die Radicale nicht an sich enger geschlossene Atomgruppen, sondern nur

\*) Für die Essigsäure gebraucht man z. B. allgemein die Formel



dung der Ameisensäure aus Chloroform  $\text{C}''\text{H}, \text{Cl}_3$ ) erhält sie die



phosphorsäure. Eine Anzahl von Zersetzungen endlich liefern Koh-  
lensäure oder eine andere Verbindung des Radicals  $\text{C}'\Theta$ ; die Es-  
sigsäure kann danach betrachtet werden als (vgl. auch Mendius,  
CIII, 80):

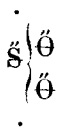


Sie erscheint dann der Sulfobenzolsäure analog (als Carbomethyl-  
säure). Die merkwürdige, in neuester Zeit von Wanklyn ent-  
deckte Bildung der Propionsäure bei Einwirkung von Kohlensäure  
auf Natriumäthyl kann dann ganz in derselben Weise aufgefaßt  
werden, wie die Bildung der Sulfobenzolsäure aus Benzol und  
Schwefelsäureanhydrid.

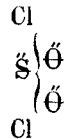
Aneinanderlagerungen von Atomen sind, die in gewissen Reactionen sich nicht trennen, in andern dagegen zerfallen. Es ist von der Natur der aneinandergelagerten Atome und von der Natur der einwirkenden Substanz abhängig, ob eine Atomgruppe gerade die Rolle eines s. g. Radicals spielt, oder nicht; ob sie ein mehr oder weniger beständiges Radical ist. Man kann im Allgemeinen sagen: je größer die Verschiedenheit in der Natur der einzelnen Atome, um so leichter wird eine Atomgruppe, also auch ein Radical zerfallen.

Es ist unnöthig, diese Betrachtungen weiter auszudehnen; ich will also nur an Einem Beispiel zeigen, wie man sich diese Aneinanderlagerung der Atome vorstellen kann. Das Radical der Schwefelsäure  $\text{SO}_2$  enthält 3 Atome, von denen jedes zweiatomig ist, also 2 Verwandtschaftseinheiten repräsentirt. Bei der Aneinanderlagerung tritt je eine Verwandtschaftseinheit des einen Atoms mit einer des andern in Verbindung. Von den 6 Verwandtschaftseinheiten werden also 4 verbraucht, um die 3 Atome selbst zusammenzuhalten; 2 bleiben übrig und die Gruppe erscheint also zweiatomig; sie verbindet sich z. B. mit zwei Atomen eines einatomigen Elementes:

Radical Sulfuryl



Chlorschwefelsäure



Wirkt die Chlorschwefelsäure dann auf Wasser ein, so treten 2 HCl aus, die Reste bleiben vereinigt und man kann das entstandene Product betrachten als 2 Molecüle  $\text{H}_2\text{O}$ , in welchen 2 Atome H vertreten sind durch die Gruppe  $\text{SO}_2$  \*).

\*) Man sieht leicht, daß die Gruppe  $\text{SO}_2$ , die unter gewissen Umständen ebenfalls die Rolle eines Radicales spielt, auch zweiatomig



In ähnlicher Weise kann man sich die Zusammenlagerung der Atome in allen Radicalen vorstellen, auch in den kohlenstoffhaltigen. Dazu ist es nur nöthig, daß man sich eine Vorstellung bildet über die Natur des Kohlenstoffs.

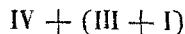
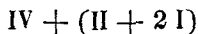
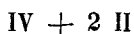
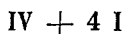
Betrachtet man nun die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs (Grubengas, Methylchlorid, Chlorkohlenstoff, Chloroform, Kohlensäure, Phosgengas, Schwefelkohlenstoff, Blausäure u. s. w.), so fällt es auf, daß die Menge Kohlenstoff, welche die Chemiker als geringst-mögliche, als *Atom* erkannt haben, stets 4 Atome eines einatomigen, oder zwei Atome eines zweiatomigen Elementes bindet; daß allgemein die Summe der chemischen Einheiten der mit einem Atom Kohlenstoff verbundenen Elemente gleich 4 ist. Diefs führt zu der Ansicht, daß der Kohlenstoff *vieratomig* (oder vierbasisch) ist\*).

Der Kohlenstoff reiht sich demnach den drei früher besprochenen Gruppen von Elementen als bis jetzt einziger Repräsentant (die Verbindungen des Bors und Siliciums sind noch zu wenig bekannt) einer vierten Gruppe an. Seine einfachsten Combinationen mit Elementen der drei anderen Gruppen sind :

---

sein mufs. Die schweflige Säure (als Hydrat), die nach der einen Ansicht dasselbe Radical enthält, wie die Schwefelsäure, und dem intermediären Typus  $H_2 + H_2O$  zugehört, ist nach der andern eine dem Typus  $2 H_2O$  zugehörige Verbindung des Radicals  $SO$ . Beide Ausdrücke sind gewissermaßen synonym.

\*) Wenn man den Kohlenstoff als *vieratomiges Radical* in die Typen einführt, so erhält man für einige der schon bekannten Verbindungen verhältnißmäßig einfache Formeln. Es würde indess zu weit führen, darauf näher einzugehen.



oder in Beispielen :



Für Substanzen, die mehrere Atome Kohlenstoff enthalten, muß man annehmen, daß ein Theil der Atome wenigstens ebenso durch die Affinität des Kohlenstoffs in der Verbindung gehalten werde, und daß die Kohlenstoffatome selbst sich aneinander lagern, wobei natürlich ein Theil der Affinität des einen gegen einen eben so großen Theil der Affinität des andern gebunden wird.

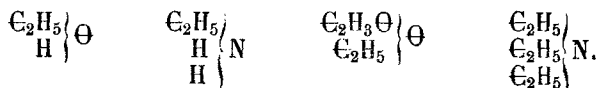
Der einfachste und deshalb wahrscheinlichste Fall einer solchen Aneinanderlagerung von zwei Kohlenstoffatomen ist nun der, daß Eine Verwandtschaftseinheit des einen Atoms mit einer des andern gebunden ist. Von den  $2 \times 4$  Verwandtschaftseinheiten der 2 Kohlenstoffatome werden also zwei verbraucht, um die beiden Atome selbst zusammenzuhalten; es bleiben mithin 6 übrig, die durch Atome anderer Elemente gebunden werden können. Mit anderen Worten: eine Gruppe von 2 Atom Kohlenstoff =  $\text{C}_2$  wird sechsatomig sein, sie wird mit 6 Atomen eines einatomigen Elementes eine Verbindung bilden, oder überhaupt mit so viel Atomen, daß die Summe der chemischen Einheiten dieser = 6 ist. (Z. B. Aethylwasserstoff, Aethylchlorid, Elaylchlorid,  $1\frac{1}{2}$  Chlorkohlenstoff, Acetonitril, Cyan, Aldehyd, Acetylchlorid, Glycolid u. s. w.)

Treten mehr als zwei Kohlenstoffatome in derselben Weise zusammen, so wird für jedes weiter hinzutretende die Basicität der Kohlenstoffgruppe um zwei Einheiten erhöht. Die Anzahl der mit n Atomen Kohlenstoff, welche in dieser

Weise an einander gelagert sind, verbundenen Wasserstoffatome (chemische Einheiten) z. B. wird also ausgedrückt durch :

$$n(4 - 2) + 2 = 2n + 2.$$

Für  $n = 5$  ist die Basicität also z. B. = 12 (Amylwasserstoff, Amylchlorid, Amylenchlorid, Valeronitril, Valeraldid, Valeryloxyd, Angelicasäure, Brenzweinsäureanhydrid u. s. w.). Seither wurde angenommen, daß alle an den Kohlenstoff sich anlagernden Atome durch die Verwandtschaft des Kohlenstoffs gebunden werden. Man kann sich aber eben so gut denken, daß bei mehratomigen Elementen ( $\Theta$ , N u. s. w.) nur ein Theil der Verwandtschaft dieser, nur eine von den zwei Einheiten des Sauerstoffs z. B., oder nur eine von den drei Einheiten des Stickstoffs an den Kohlenstoff gebunden ist, so daß also von den zwei Verwandtschaftseinheiten des Sauerstoffs noch eine, von den drei Verwandtschaftseinheiten des Stickstoffs noch zwei übrig bleiben, die durch andere Elemente gebunden werden können. Diese anderen Elemente stehen also mit dem Kohlenstoff nur indirect in Verbindung, was durch die typische Schreibweise der Formeln angedeutet wird :



Eben so werden durch den Sauerstoff oder den Stickstoff verschiedene Kohlenstoffgruppen zusammengehalten.

Betrachtet man solche Verbindungen wesentlich in Bezug auf diese sich so an die Kohlenstoffgruppe anlagernden Atome, so erscheint die Kohlenstoffgruppe als Radical, und man sagt dann : das Radical vertritt 1 Atom H des Typus, weil statt seiner 1 Atom H die Verwandtschaft des  $\Theta$  oder N zu sättigen im Stande wäre.

Vergleicht man die Verbindungen mit einander, welche gleichviel Kohlenstoffatome im Molecül enthalten und durch

einfache Metamorphose aus einander entstehen können (z. B. Alkohol, Aethylchlorid, Aldehyd, Essigsäure, Glycolsäure, Oxalsäure u. s. w.), so kommt man zu der Ansicht, daß sie die Kohlenstoffatome in derselben Weise gelagert enthalten, und daß nur die um das Kohlenstoffskelet sich anlagernden Atome wechseln.

Betrachtet man dagegen die homologen Körper, so kommt man zu der Ansicht, daß in ihnen die Kohlenstoffatome (gleichgültig wie viele in einem Molecül enthalten sind) auf dieselbe Weise, nach demselben Symmetriegesetz, aneinander gelagert sind. Bei tiefer eingreifenden Zersetzungen, bei welchen das Kohlenstoffskelet selbst angegriffen wird und in Bruchstücke zerfällt, zeigt dann jedes Bruchstück dieselbe Lagerung der Kohlenstoffatome, so daß jedes Bruchstück der Verbindung mit der angewandten Substanz homolog, oder aus einem mit ihr homologen Körper durch einfache Metamorphose (z. B. Vertretung von Wasserstoff durch Sauerstoff) ableitbar ist.

Bei einer sehr großen Anzahl organischer Verbindungen kann eine solche „einfachste“ Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome angenommen werden. Andere enthalten so viel Kohlenstoffatome im Molecül, daß für sie eine dichtere Aneinanderlagerung des Kohlenstoffs angenommen werden muß \*).

Das Benzol z. B. und alle seine Abkömmlinge zeigt, ebenso wie die ihm homologen Kohlenwasserstoffe, einen solchen höheren Kohlenstoffgehalt, der diese Körper charakteristisch von allen dem Aethyl verwandten Substanzen unterscheidet.

---

\*) Man kann sich leicht davon überzeugen, daß die Formeln dieser Verbindungen durch die „nächst einfachste“ Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome construiert werden können.

Das Naphtalin enthält noch mehr Kohlenstoff. Man muß in ihm den Kohlenstoff in noch mehr verdichteter Form, d. h. die einzelnen Atome noch enger an einander gelagert annehmen.

Vergleicht man diese kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffe : das Benzol und seine Homologen und das Naphtalin, mit den Kohlenwasserstoffen der Alkoholgruppe (dem Elayl und seinen Homologen), mit welchen sie in vieler Beziehung Analogie zeigen :

Aethylen	Propylen	Butylen	Amylen
$C_2H_4$	$C_3H_6$	$C_4H_8$	$C_5H_{10}$
	Benzol	Toluol	Xylol
	$C_6H_6$	$C_7H_8$	$C_8H_{10}$
		Naphtalin	
		$C_{10}H_8$	—

Vergleicht man die Kohlenwasserstoffe der zweiten Reihe mit denen der ersten, so findet man, daß sie bei gleichem Wasserstoffgehalt 3 Atome Kohlenstoff mehr enthalten. Zwischen dem Naphtalin und dem Toluol findet dieselbe Beziehung statt. Es scheint demnach, als ob sich hier dieselbe Art der dichteren Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome wiederholte und als ob es drei Klassen von kohlenstoffhaltigen Verbindungen gäbe, die schon durch die Art der Lagerung der Kohlenstoffatome von einander unterschieden sind.

### *Principien einer Classification der organischen Verbindungen.*

Aus den im Vorhergehenden gegebenen Betrachtungen läßt sich eine Classification der Kohlenstoffverbindungen herleiten, die ich zum Schluß noch mittheilen will, weil es mir, nach längerem Gebrauch derselben, scheint, als gestatte sie eine verhältnißmäßig übersichtliche Zusammenstellung der organischen Verbindungen. Man wird diese Classification, wie ich hoffe, nicht allein übersichtlich, sondern, insofern sie

gerade auf die wichtigsten Entdeckungen der letzten Jahre begründet ist, auch zeitgemäß finden.

Ich theile dabei die organischen Verbindungen zunächst nach dem Kohlenstoffgehalt in drei (eben erwähnte) Klassen und benutze zur Gruppierung innerhalb dieser Klassen :

1) den Uebergang einatomiger Radicale in mehratomige durch Austritt von Wasserstoff;

2) die Vertretung von Wasserstoff im Radical durch Sauerstoff, und

3) die homologen Reihen.

Die folgende Tabelle, in welcher ich der Einfachheit wegen die Radicale zusammenstelle, wird die Art dieser Systematik klar machen :

Einatomige Radicale	Gruppe 1 $C_n H_{2n+1}$	Gruppe 2 $C_n H_{2n-1} \Theta$	
	$C'_1 H_3$	$C'_1 H \Theta$	
	$C'_2 H_5$	$C'_2 H_3 \Theta$	
	$C'_3 H_7$	$C'_3 H_5 \Theta$	
	$C'_4 H_9$	$C'_4 H_7 \Theta$	
Zweiatomige Radicale	Gruppe 3 $C_n H_{2n}$	Gruppe 4 $C_n H_{2n-2} \Theta$	Gruppe 5 $C_n H_{2n-4} \Theta_2$
	$C''_1 H_2$	$C''_1 \Theta$	—
	$C''_2 H_4$	$C''_2 H_2 \Theta$	$C''_2 \Theta_2$
	$C''_3 H_6$	$C''_3 H_4 \Theta$	—
	$C''_4 H_8$	—	$C''_4 H_4 \Theta_2$
Dreiatomige Radicale (auch einatomig)	Gruppe 6 $C_n H_{2n-1}$	Gruppe 7 $C_n H_{2n-3} \Theta$	
	$C'''_1 H$		
	$C'''_2 H_3$		
	$C'''_3 H_5$	$C'''_3 H_3 \Theta$	

## Die Gruppe

- 1) umfaßt die Alkohole und ihre Abkömmlinge;
  - 2) die fetten Säuren u. s. w.;
  - 3) die Homologen des ölbildenden Gases, die Glycole u. s. f.;
  - 4) Kohlensäure, Glycolsäure, Milchsäure u. s. w.;
  - 5) Oxalsäure, Bernsteinsäure und die Homologen;
  - 6) Chloroform, die Glycerine u. s. w. und außerdem Allylalkohol u. s. w.;
  - 7) Acrolein, Acrylsäure und ihre Homologen u. s. w.
- 

Schließlich glaube ich noch hervorheben zu müssen, daß ich selbst auf Betrachtungen der Art nur untergeordneten Werth lege. Da man indess in der Chemie bei dem gänzlichen Mangel exact-wissenschaftlicher Principien sich einstweilen mit Wahrscheinlichkeits- und Zweckmäßigkeitvorstellungen begnügen muß, schien es geeignet, diese Betrachtungen mitzutheilen, weil sie, wie mir scheint, einen einfachen und ziemlich allgemeinen Ausdruck gerade für die neuesten Entdeckungen geben und weil deshalb ihre Anwendung vielleicht das Auffinden neuer Thatsachen vermitteln kann.

Heidelberg, 16. März 1858.

---