

und R. Wollner erschienen, welche die Richtigkeit meiner Anschauung bestätigt, da die citirten Forscher bei der Oxydation des Methyl-*p*-xylylketons *p*-Xylylglyoxylsäure erhalten haben. Auch ich habe Versuche angestellt, die intermediären Oxydationsproducte der Ketone zu isoliren und in dieser Absicht das Aethylisopropyl- und Aethylpropylketon unter verschiedenen Bedingungen oxydirt. Es ist mir auch gelungen, aus dem ersten Ketone vermittelt Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine Substanz zu erhalten, welche dem Anscheine nach (Sdp. 150—160°) mit dem Diacetonalkohole von Heintz isomer ist. Die Ausbeute der fraglichen Verbindung ist aber so gering, dass ich bisher nur über sehr spärliche Quantitäten verfügen konnte, weshalb zur näheren Erforschung derselben der Versuch in grossem Maasstabe wiederholt werden muss.

Nowaja-Alexandria, $\frac{30. \text{ Juli}}{11. \text{ August}}$ 1885.

452. Adolf Baeyer: Ueber Polyacetylenverbindungen.

[Zweite Mittheilung.]

[Aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

In der ersten Abhandlung¹⁾ über diesen Gegenstand ist die Diacetylendicarbonsäure genauer beschrieben worden, während die Abkömmlinge derselben nur kurz erwähnt werden konnten. In der folgenden Mittheilung soll nun diese Lücke ausgefüllt werden.

Darstellung der Diacetylendicarbonsäure.

Für die Darstellung der Acetylendicarbonsäure hat es sich zunächst zweckmässig gezeigt, den durch Kochen von Dibrombernsteinsäure mit Kali erhaltenen Niederschlag nicht mit soviel Schwefelsäure zu zersetzen, bis die Tropaeolinreaction eintritt, sondern eine berechnete Menge hinzuzufügen, und zwar auf 100 g Dibrombernsteinsäure 9.5 g Schwefelsäure. Es scheidet sich dabei die ganze Menge der Acetylendicarbonsäure in Form des sauren Kaliumsalzes ab, und man braucht die Mutterlauge nicht mit Aether zu extrahiren. Zur Darstellung der

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 674.

Propargylsäure wird das so erhaltene saure Salz sofort durch Kochen mit Wasser zersetzt, die Säure dann mit Aether ausgezogen und im Vacuum destillirt. Siedepunkt bei 200 mm = 102°, bei 50 mm 92°.

Zur Darstellung der Diacetylendicarbonsäure ist es zweckmässig, statt des Aethers die Propargylsäure selbst zu verwenden. Man stösst dabei zuerst auf die Schwierigkeit, dass die Kupferverbindung der freien Säure sich sofort unter Bildung von Acetylenkupfer zersetzt, die sich indess dadurch beseitigen lässt, dass das Natriumsalz der Kupferverbindung angewendet wird, welches in alkalischer Lösung beständig ist.

Zur Darstellung dieses Salzes werden 2 g Propargylsäure und 10 g Natriumhydroxyd in 100 g Wasser gelöst, die Lösung auf 55° erwärmt und 10 pCt. mehr als die berechnete Menge frisch gefällten Kupferoxydulhydrats zugesetzt. Um letzteres in der entsprechenden Form zu erhalten, giesst man eine Lösung von Kupferchlorür in concentrirter Salzsäure in überschüssige verdünnte Natronlauge und wäscht den erhaltenen Niederschlag durch Dekantiren aus. Der Gehalt an Kupferoxydulhydrat wird durch Titiren mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung bestimmt. Zu der oben erwähnten Darstellung der Kupferverbindung des Natriumpropargylats braucht man für je 5 Moleküle Propargylsäure (350) eine Menge von Kupferoxydulhydrat, die zu ihrer Oxydation in schwefelsaurer Lösung 1 Molekül (158) Kaliumpermanganat verlangt.

Nach Zusatz des Kupferoxydulhydrats schüttelt man kräftig durch, bis die Flüssigkeit in Folge der Bildung der Kupferverbindung des Natriumpropargylats zu einem dicken gelben Brei erstarrt. Diese Masse wird nach dem Erkalten schnell und unter Abkühlung mit soviel einer concentrirten wässrigen Ferricyankaliumlösung versetzt, dass eine herausgenommene Probe eine alkalische Lösung von Phenolisatin¹⁾ violett färbt. Darauf giesst man sofort in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure und filtrirt vom ausgeschiedenen Ferrocyankupfer ab. Die im Filtrate enthaltene Diacetylendicarbonsäure wird nach dem in der ersten Mittheilung angegebenen Verfahren abgeschieden. Die Ausbeute beträgt 60 pCt. der angewendeten Propargylsäure.

Aethyläther der Diacetylendicarbonsäure.

Leitet man in eine alkoholische Lösung der Diacetylendicarbonsäure unter Abkühlung auf 0° Salzsäuregas ein, so wird die Säure ätherifizirt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Oel ab, welches einen angenehmen Geruch besitzt und nicht unzersetzt flüchtig ist.

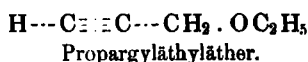
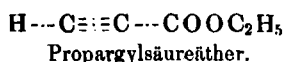
¹⁾ Vergl. die Abhandlung »Ueber Condensationsproducte des Isatins« von A. Baeyer und M. J. Lazarus im nächsten Heft.

Da dasselbe kein Chlor enthält und bei der Verseifung, die ausserordentlich leicht stattfindet, wieder Diacetylendicarbonsäure zurückbildet, so liegt hier offenbar der Aethyläther dieser Säure vor. Bemerkenswerth ist der Umstand, dass die Diacetylendicarbonsäure dabei nicht wie die Propargylsäure Salzsäure addirt. Ein Nebenversuch zeigte, dass auch die Acetylendicarbonsäure ohne Aufnahme von Salzsäure ätherifizirt werden kann. Der Aethyläther dieser Säure siedet bei einem Druck von 200 mm bei 184°.

Es scheint hiernach also ein allgemeines Gesetz zu sein, dass die Dicarbonsäuren sich in Alkohol mit Salzsäure nicht vereinigen.

Reduction des Diacetylendicarbonsäureäthyläthers.

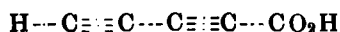
In der ersten Mittheilung ist schon angegeben, dass die Diacetylendicarbonsäure durch Natriumamalgam zu $\frac{3}{5}$ in Hydromuconsäure, resp. Adipinsäure übergeführt, zu $\frac{2}{5}$ dagegen in Propionsäure gespalten wird. Reducirt man die Säure in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure, so wird nur Adipinsäure gebildet und es treten nur Spuren von Propionsäure auf. Behandelt man dagegen den Aethyläther der Diacetylendicarbonsäure in Alkohol mit Zinkstaub und Salzsäure, so wird derselbe nicht nur gespalten, sondern auch in der Carboxylgruppe reducirt, so dass Propargyläthyläther entsteht, was insofern nicht auffallend ist, als, wie ein Versuch zeigte, Propargylsäureäthyläther durch Zink und Salzsäure in Alkohol sehr leicht zu Propargyläthyläther reducirt wird:



Tetraacetylendicarbonsäure,



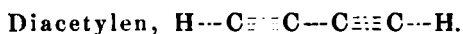
In der ersten Mittheilung ist schon angegeben, dass beim Erhitzen einer wässrigen Lösung eines sauren Salzes der Diacetylendicarbonsäure Kohlensäure entweicht und eine in Aether lösliche krystallisirende, äusserst lichtempfindliche Säure sich bildet, welche mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung einen rothgelben, rasch dunkelroth werdenden Niederschlag liefert. Diese Säure, welche nach der weiter unten besprochenen Bildung des Diacetylen unzweifelhaft die Diacetylenmonocarbonsäure



darstellt, konnte wegen der hohen Temperatur und namentlich wegen des vielen Lichtes der Sommermonate nicht analysenrein erhalten werden; dagegen gelang es, durch weitere Condensation eine Säure darzustellen, welche ohne Zweifel die Tetraacetylendicarbonsäure ist.

Zur Darstellung dieser Säure wird die wässrige Lösung des sauren Natriumsalzes der Diacetylendicarbonsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört und neutrale Reaction eintritt. Zur Ueberführung des nun in der Lösung enthaltenen Natriumsalzes in das Alkalisalz der Kupferverbindung wurde wie oben bei der Propargylsäure verfahren, nur wurde bis auf 80—90° erwärmt. Die Flüssigkeit, in der ein dunkelbraunrother Niederschlag vertheilt ist, wird nun in der oben angegebenen Weise mit Ferricyankaliumlösung versetzt, hierauf angesäuert und filtrirt. Aus dem Filtrat extrahirt Aether eine Säure, welche beim Verdunsten in kleinen Mengen in schönen Nadeln krystallisirt, welche ausserordentlich explosiv sind und am Licht nicht wie die Diacetylendicarbonsäure roth, sondern in wenigen Minuten schwarz werden. Beim Verdunsten grösserer Mengen erhält man die Säure sofort als schwarze, beim Erhitzen explodirende Masse. Entzieht man die Säure der ätherischen Lösung mit Soda, so wird sie aus dieser Lösung durch Säuren in prachtvollen farblosen Nadeln gefällt, die jedoch schon beim Abfiltriren, selbst bei Lichtabschluss, schwarz werden. Aus diesem Grunde konnte eine Analyse nicht ausgeführt werden; doch hoffe ich, dieselbe im Winter beibringen zu können. Wenn es übrigens auch nicht gelingen sollte, die Säure selbst zu analysiren, so wird man doch durch die Untersuchung der unten zu besprechenden Reductionsproducte Aufschluss über die Constitution derselben erhalten.

Bei der vollständigen Reduction der Tetraacetylendicarbonsäure müsste Sebacinsäure erhalten werden. In der That bildet sich auch bei der Behandlung derselben, zuerst mit Zink und Schwefelsäure, dann mit Natriumamalgam eine sehr schwer lösliche, bei 200° schmelzende Säure, welche durch sehr energische Reduction mit Natriumamalgam in eine bei 130° schmelzende übergeführt wird, die die Eigenschaften der Sebacinsäure zu besitzen scheint. Bei der geringen Menge von Substanz konnte indess die Identität beider Säuren nicht vollkommen festgestellt werden.



Bei der grossen Uebereinstimmung zwischen der Acetylendicarbonsäure und der Diacetylendicarbonsäure konnte man erwarten, aus der letzteren in derselben Weise das Diacetylen abscheiden zu können, wie das Acetylen aus der ersteren.

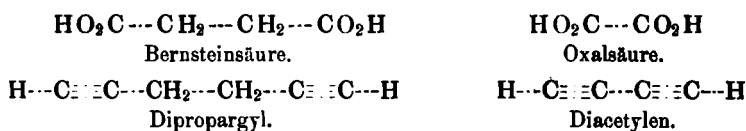
Erhitzt man das saure Kalisalz der Acetylendicarbonsäure mit Wasser, so wird ein Molekül Kohlensäure abgespalten, nebenbei entweichen geringe Mengen von Acetylen. Behandelt man das saure Natronsalz der Diacetylendicarbonsäure in derselben Weise, so wird ebenfalls Kohlensäure abgespalten, und es entwickelt sich zugleich eine beträchtliche Menge eines eigenthümlich riechenden Gases, welches

mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen dunkelrothen Niederschlag giebt.

Auch gegen ammoniakalische Kupferchlorürlösung verhält sich die Diacetylendicarbonsäure ebenso wie die Acetylendicarbonsäure; beide geben nämlich beim Erwärmen mit dieser Lösung rothe Niederschläge, was jedoch bei der letzteren erst in der Siedehitze der Fall ist, während es bei der Diacetylendicarbonsäure schon bei 30° erfolgt.

Zur Darstellung des Diacetylen stellt man sich auf diese Weise aus dem Ammoniumsalze der Diacetylendicarbonsäure die Kupferverbindung des Diacetylen dar, welche etwas mehr violett ist als die des Acetylen, und erwärmt dieselbe mit einer concentrirten Lösung von Cyankalium. Dabei entweicht ein Gas, welches, in ammoniakalische Kupferchlorürlösung eingeleitet, wieder die violettrothe Kupferverbindung giebt, mit ammoniakalischer Silberlösung aber einen gelben, von dem weissen Acetylen Silber durchaus verschiedenen Niederschlag liefert. Dieses Diacetylen Silber ist ausserordentlich explosiv, und explodirt z. B. schon, wenn man es im feuchten Zustande zwischen den Fingern reibt.

Von dem Diacetylen standen nicht hinreichende Mengen zu Gebote, um zu untersuchen, ob es sich bei gewöhnlicher Temperatur zu einer Flüssigkeit condensiren lässt; doch ist es sowohl durch die Silberverbindung als auch durch den charakteristischen, an Dipropargyl erinnernden Geruch leicht vom Acetylen zu unterscheiden. Die Uebereinstimmung des Geruches zwischen Diacetylen und Dipropargyl kann übrigens nicht verwundern, wenn man bedenkt, dass beide zu einander in derselben Beziehung stehen wie die Bernsteinsäure zur Oxalsäure:



Da die Kupfer- und Silberverbindungen der Acetylen Derivate sich zur Analyse nicht eignen, so wurden Versuche angestellt, zu diesem Zwecke taugliche Verbindungsformen aufzufinden. Als solche erwiesen sich die Jodsubstitutionsproducte.

Jodsubstitutionsproducte des Acetylen und seiner Derivate.

Berend¹⁾ hat durch Einwirkung von Jod auf Acetylen Silber einen Körper erhalten, dem er die Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_2\text{J}_4$ zuschrieb. Da die Bedingungen, unter welchen derselbe sich bildet, es viel wahr-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 256.

scheinlicher erscheinen lassen, dass ihm die Formel C_2J_2 zukommt, so wurde zuerst die Einwirkung von Jod auf die Kupferverbindung des Propargylsäureäthers untersucht, wobei sich ergab, dass in der That das Kupfer einfach durch Jod ersetzt wird. Eine Revision der Arbeit von Berend zeigte dann auch, dass der von ihm entdeckte Körper nichts anderes ist, als das zweifach geiodete Acetylen $J-C\equiv C-J$.

1. Jodpropargylsäureäthyläther, $J-C\equiv C-COO.C_2H_5$.

Zu der noch feuchten Kupferverbindung des Propargylsäureäthers fügt man eine Lösung von Jod in Jodkalium hinzu, so lange die Farbe des Jods schnell verschwindet. Der entstandene weisse Niederschlag wird darauf abfiltrirt, abgesaugt und durch Pressen zwischen Fließpapier möglichst vom Wasser befreit; nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol wird dann etwa zwanzigmal mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheiden sich grosse, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 68^0 ab. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $J-C\equiv C-COOC_2H_5$
C	26.7	26.7 pCt.
H	2.4	2.2 »
J	56.19	56.2 »

2. Jodpropargylsäure, $J-C\equiv C-COOH$.

Erwärmt man den Aether mit der berechneten Menge 5 pCt. Natronlauge auf $60-80^0$, so verseift er sich sehr leicht unter Bildung der Jodpropargylsäure. Zur Abscheidung derselben extrahirt man nach dem Ansäuern mit Aether. Nach dem Verdunsten des Letzteren hinterbleibt die Säure in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 140^0 . Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_3H_2O_2J$
C	18.5	18.3 pCt.
H	0.6	0.5 »
J	64.4	64.8 »

Eine genauere Beschreibung dieser Säure sowie ihrer Derivate wird in einer besonderen Abhandlung folgen.

3. Monojodacetylen, $J-C\equiv C-H$

Leitet man durch die wässrige Lösung des Baryumsalzes der Jodpropargylsäure einen Dampfstrom, so gehen mit demselben ölige Tropfen über, welche bei niedriger Temperatur krystallinisch erstarren und einen äusserst unangenehmen, zugleich an das Berend'sche

Dijodacetylen und an Phosphoroxchlorid erinnernden Geruch besitzen. Wegen der ausserordentlich grossen Flüchtigkeit und leichten Schmelzbarkeit des Körpers konnte derselbe während des Sommers nicht analysirt werden; doch kann nach seiner Bildung kein Zweifel darüber bestehen, dass er das Monojodacetylen, $J-C\equiv C-H$, ist. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht ist der Umstand, dass dieser Körper mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen purpurrothen Niederschlag giebt, der sich bei Ueberschuss der Kupferlösung bald in ein Gemenge von Kupferjodür und Acetylenkupfer verwandelt.

Das Monojodacetylen ist in Wasser ziemlich leicht löslich und scheint ausserordentlich giftig zu sein, da mehrere Personen, welche den Dämpfen desselben ausgesetzt waren, erkrankten. Beim Aufbewahren, sowohl im festen Zustande als auch in wässriger Lösung, verwandelt es sich in einen fast geruchlosen, aus Aether schön krystallisirenden, sublimirbaren Körper vom Schmelzpunkt 171° , der wahrscheinlich das symmetrische Trijodbenzol ist. Eine analoge Polymerisation des Monobromacetylen zu symmetrischem Tribrombenzol beschrieb vor Kurzem A. Ssabanejew ¹⁾.

Eine genauere Untersuchung dieses Körpers wird folgen.

4. Dijodacetylen, $J-C\equiv C-J$.

Die vorstehenden Resultate liessen es als höchst wahrscheinlich erscheinen, dass die von Berend (loc. cit.) entdeckte Verbindung nichts anderes ist als das Dijodacetylen, $J-C\equiv C-J$. Die Analyse ergab dann auch die Richtigkeit dieser Ansicht:

	Gefunden		Ber. für C_2J_2
C	8.7	—	8.6 pCt.
J	90.77	91.24	91.3 »

Das Dijodacetylen schmilzt im reinen Zustande bei 78° und ist durchaus verschieden von dem bei 73° schmelzenden Acetylendijodid, $C_2H_2J_2$, von Ssabanejew ²⁾. Während nämlich letzteres nach Plimpton ³⁾ sehr beständig ist und bei 192° siedet, verändert sich das erstere schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade in sehr kurzer Zeit und zersetzt sich bei schnellerem Erhitzen unter schwacher Verpuffung.

Setzt man das Dijodacetylen einige Zeit dem Lichte aus, so verwandelt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in dieselbe Sub-

¹⁾ Journal der russischen physik.-chem. Gesellschaft, 1885 (1) 171—177 und Referat in diesen Berichten XVIII, 374.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 178, 118.

³⁾ Journ. of the Chem. Soc. XLI, 392.

stanz, in welche es beim Erhitzen auf dem Wasserbade in kurzer Zeit übergeht. Ob dieser Körper, der in Alkohol schwer löslich ist und bei 184° schmilzt, Hexajodbenzol ist, wie man der Analogie nach vermuthen könnte, muss durch den Versuch erst bestimmt werden.

Mit überschüssiger ammoniakalischer Kupferchlorürlösung behandelt, verwandelt sich das Dijodacetylen in ein Gemenge von Kupferjodür und Acetylenkupfer, welches, mit Salzsäure oder Cyankaliumlösung erwärmt, wieder Acetylen liefert. Es ist demnach möglich, vermittelst der Silberverbindung vom Acetylen zum Dijodacetylen und von diesem, wie eben beschrieben, wieder zum Kohlenwasserstoff zurückzugelangen.

Dijoddiacetylen, $J \text{---} C \equiv C \text{---} C \equiv C \text{---} J$.

Nach diesen Resultaten schien es möglich, das Diacetylen ebenfalls in ein Dijoddiacetylen zu verwandeln..

Behandelt man das Diacetylen Silber unter Wasser mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, so wird das Jod rasch aufgenommen und man erhält einen schwach gelblichen Niederschlag. Zur Extraction der gebildeten Substanz wird der Niederschlag abgesaugt und in der oben beim Jodpropargylsäureäther beschriebenen Weise mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine farblose, schön krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 101°, deren Geruch an Jodoform erinnert.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für C_4J_2
J	84.1	84.1 pCt.
C	15.9	15.8 »

Dass wirklich ein Jodderivat des Diacetylen vorliegt, ergibt sich aus der Ueberführung in diesen Kohlenwasserstoff; behandelt man den Körper nämlich, wie oben beim Dijodacetylen angegeben, mit Kupferchlorürlösung, so wird das Jod durch Kupfer ersetzt und man erhält beim Erwärmen mit Salzsäure oder Cyankaliumlösung Diacetylen mit allen seinen Eigenschaften.

Beim Erhitzen im Rohr explodirt das Dijoddiacetylen mit grosser Heftigkeit unter Verbreitung eines rothen, blitzartigen Lichtes, eine Erscheinung, die sehr eigenthümlich ist. Bewahrt man es am Lichte auf, so verwandelt es sich in eine braune Masse, welche krystallinisch zu sein scheint und in keinem Lösungsmittel löslich ist. Dieses Polymerisationsproduct explodirt beim Erhitzen mit heftigem Knall ohne Feuererscheinung, unter Entwicklung von Joddämpfen und Hinterlassung einer geringen Menge von voluminöser Kohle. Die nähere Untersuchung dieses Körpers wird ohne Zweifel von grossem Interesse sein.

Zusammenstellung der Resultate:

Derivate des Acetylens.

Monojodacetylen (nicht analysirt) Dijodacetylen, Jodpropargylsäure und Aether derselben.

Derivate des Diacetylens.

Diacetylen nebst Silber und Kupferverbindung (nicht analysirt), Dijoddiacetylen, Diacetylendicarbonsäure, Diacetylenmonocarbonsäure (nicht analysirt).

Derivate des Tetraacetylens.

Existenz der Tetraacetylendicarbonsäure wahrscheinlich gemacht.

Theoretische Betrachtungen.

Die Explosivität des Acetylens findet darin ihre Erklärung, dass bei dem Uebergang des acetylenförmig gebundenen Kohlenstoffs in gewöhnliche Kohle viel Wärme frei wird. Die noch grössere Neigung der Polyacetylenverbindungen zum Explodiren wird dadurch leicht begreiflich, und es bleibt daher zum vollständigen Verständniss dieser Thatsache nur die Beantwortung der Frage übrig, weshalb bei dem Uebergang des Acetylenkohlenstoffs in gewöhnliche Kohle Wärme frei wird.

Zu diesem Zwecke wird es nothwendig sein, die räumlichen Verhältnisse des Kohlenstoffatoms zu besprechen, was bisher nur in wenigen Fällen, wie z. B. beim Le Bel-van't Hoff'schen Gesetz geschehen ist, und mannigfachen Widerspruch erregt hat. Indessen hoffe ich, dass der einfache Zusammenhang, welcher sich durch diese räumlichen Betrachtungen zwischen der Explosivität der Acetylenverbindungen und den Gesetzen der Ringschliessung herstellen lässt, die Fachgenossen veranlassen wird, die Abneigung gegen derartige Speculationen zu überwinden und die Nothwendigkeit eines weiteren Ausbaues unserer Disciplin nach dieser Richtung hin anzuerkennen.

I. Theorie der Ringschliessung und der doppelten Bindung.

Die Ringschliessung ist offenbar diejenige Erscheinung, welche am meisten über die räumliche Anordnung der Atome Auskunft geben kann. Wenn eine Kette von 5 und 6 Gliedern sich leicht, eine von weniger oder mehr Gliedern sich schwierig oder auch gar nicht schliessen lässt, so müssen dafür offenbar räumliche Gründe vorhanden sein. Eine die räumliche Anordnung berücksichtigende Theorie

der Kohlenstoffverbindungen wird daher naturgemäss von der Ring-schliessung auszugehen haben.

Die bisher aufgestellten allgemeinen Sätze über die Natur des Kohlenstoffatoms lauten folgendermaassen:

I. Das Kohlenstoffatom ist in der Regel vierwerthig.

II. Die vier Valenzen sind untereinander gleichwerthig. Beweis: es giebt nur ein Monosubstitutionsproduct des Methans.

III. Die vier Valenzen sind im Raume gleichmässig vertheilt, und entsprechen den Ecken eines in eine Kugel eingeschriebenen regelmässigen Tetraeders.

IV. Die mit den vier Valenzen verbundenen Atome oder Gruppen können nicht ohne weiteres ihre Plätze unter einander austauschen. Beweis: es giebt zwei Tetrasubstitutionsproducte abcd des Methans. Le Bel-van't Hoff'sches Gesetz.

V. Die Kohlenstoffatome können sich untereinander entweder mit 1, 2 oder 3 Valenzen verbinden.

VI. Diese Verbindungen bilden entweder offene oder ringartig geschlossene Ketten.

Diesen fast allgemein angenommenen Sätzen möchte ich nun noch folgenden anreihen:

VII. Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Tetraederecken verbinden, und welche mit einander einen Winkel von $109^{\circ} 28'$ machen.

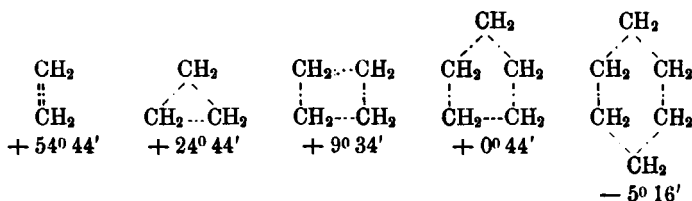
Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Grösse der Letzteren wachsende Spannung zur Folge hat.

Eine Vorstellung von der Bedeutung dieses Satzes kann man sich leicht machen, wenn man von dem Kekulé'schen Kugelmodell ausgeht, und annimmt, dass die Drähte, einer elastischen Feder ähnlich, nach allen Richtungen hin beweglich sind. Verbindet man nun damit die Vorstellung, dass die Richtung der Anziehung immer mit der Richtung der Drähte zusammenfällt, so hat man ein getreues Bild von der im siebenten Satze aufgestellten Hypothese.

Macht man jetzt den Versuch, was übrigens nur bei Anwendung des Modelles deutlich wird, eine grössere Anzahl von Kohlenstoffatomen ohne Zwang, d. h. in der Richtung der Tetraederaxen oder der Drähte des Modelles zu verbinden, so erhielt man entweder eine Zickzacklinie, oder einen aus 5 Atomen bestehenden Ring, was auch ganz selbstverständlich ist, da der Winkel des regelmässigen Fünfecks 108° nur sehr wenig von dem Winkel $109^{\circ} 28'$ abweicht, den die Axen der Anziehung mit einander machen. Bei der Herstellung eines grösseren oder kleineren Ringes muss man die Drähte verbiegen, d. h. es tritt im Sinne des siebenten Satzes eine Spannung ein.

Wie gut diese Anschauung mit den Thatsachen übereinstimmt, erhellt aus der Betrachtung der aus mehreren Methylengruppen gebildeten Ringe.

Als der einfachste Methylenring erscheint das Aethylen, welches als ein Dimethylen aufgefasst werden kann. Zur Herstellung der darin vorkommenden doppelten Bindung müssen nach dem siebenten Satze und unter der Voraussetzung, dass beide Axen eine gleiche Ablenkung erfahren, die letzteren so weit gebogen werden, bis sie parallel sind, d. h. eine jede Axe muss um $\frac{1}{2} \cdot 109^{\circ} 44'$ von ihrer Ruhelage abgelenkt werden. Beim Trimethylen, welches man sich als ein gleichseitiges Dreieck denken kann, beträgt der Winkel, den die Axen mit einander machen müssen 60° , die Ablenkung einer jeden daher $\frac{1}{2}(109^{\circ} 28' - 60^{\circ}) = 24^{\circ} 44'$; beim Tetramethylen $\frac{1}{2}(109^{\circ} 28' - 90^{\circ}) = 9^{\circ} 44'$; beim Pentamethylen entsprechend dem Winkel des regelmässigen Fünfecks von 108° $\frac{1}{2}(109^{\circ} 28' - 108^{\circ}) = 0^{\circ} 44'$; beim Hexamethylen entsprechend dem Winkel des regelmässigen Sechsecks von 120° $\frac{1}{2}(109^{\circ} 28' - 120^{\circ}) = -5^{\circ} 16'$, d. h. die Achsen müssen um je 5° auseinander gebogen werden. Folgende Zusammenstellung wird diese Verhältnisse am deutlichsten machen:



Das Dimethylen ist in der That der lockerste Ring, welcher von Bromwasserstoff, Brom und sogar Jod gesprengt wird, das Trimethylen wird nur durch Bromwasserstoff aber nicht durch Brom aufgelöst, das Tetramethylen und Hexamethylen endlich sind nicht oder sehr schwer zu sprengen. Das einzige, was man vom Standpunkt der Thatsachen einwerfen könnte, ist der Umstand, dass sechsgliedrige Kohlenstoffringe sehr häufig, fünfgliedrige dagegen bisher nur selten und in complicirten Verbindungen aufgefunden worden sind. Dieser Einwand hat indessen kein grosses Gewicht, weil der sechsgliedrige Ring fast nur in Form der wasserstoffärmeren Verbindung, als Benzol, vorkommt, und es daher trotzdem sehr wohl möglich ist, dass das Pentamethylen sich unter gleichen Bedingungen ein wenig leichter bildet und ein wenig beständiger ist als das Hexamethylen. Von der Hereinziehung des Thiophens, der Lactone u. s. w. in diese Betrachtungen sehe ich absichtlich ab, weil dabei die Gegenwart anderer Elemente zu berücksichtigen ist.

Die in dem Obigen enthaltene Theorie der doppelten Bindung unterscheidet sich, wie ich glaube; dadurch von den bisher aufgestellten Hypothesen, dass sie die doppelte Bindung nicht nur dem Schema nach, sondern auch in mechanischer Beziehung als einen speciellen Fall aus der Gruppe der Methylenringe betrachtet, so dass die mechanischen Eigenthümlichkeiten derselben sich auch mehr oder weniger in den verschiedenen Ringen wieder auffinden lassen müssen. Es kann daher die Richtigkeit der Theorie der doppelten Bindung durch das Studium des thermischen Verhaltens der verschiedenen Methylenringe geprüft werden. So müsste z. B. nach den bisherigen Anschauungen die Verbrennungswärme des Hexahydrobenzols doppelt so gross sein als die des Trimethylens, nach dem siebenten Satze dagegen, der in letzterem vorhandenen grösseren Spannung entsprechend, beträchtlich kleiner.

II. Theorie der dreifachen Bindung.

Die dreifache Bindung entsteht unter denselben Bedingungen wie die doppelte, man ist daher auch berechtigt, die Eigenthümlichkeiten beider auf dieselbe Ursache zurückzuführen, d. h. anzunehmen, dass bei dem Uebergange der doppelten Bindung in die dreifache ebenso eine Spannung eintritt, wie bei dem Uebergange der einfachen in die doppelte. Die Untersuchungen über die Verbrennungswärme des Acetylens liefern hierfür den Beweis.

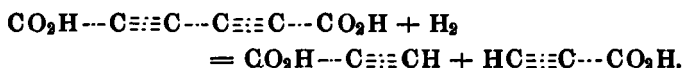
Für die Wärmetönungen, welche bei der Sättigung der einzelnen Valenzen der Kohlenstoffatome im Aethan, Aethylen und Acetylen auftreten, hat Thomsen folgende Werthe berechnet:

Für die einfache Bindung	+ 14.807 Cal.
Für den Uebergang der einfachen in die doppelte		+ 0.234 Cal.
Für den Uebergang der doppelten in die dreifache		— 14.339 Cal.

Man sieht hieraus, dass bei dem Uebergange der einfachen in die doppelte Bindung eine geringe Vermehrung der Festigkeit stattfindet, während durch den Uebergang der doppelten in die dreifache die Festigkeit so abgeschwächt wird, dass zur Lösung der dreifachen Bindung 0.7 Cal. ausreichen. Es stimmt dies im allgemeinen sehr gut mit dem im siebenten Satze ausgesprochenen Principe überein. Bei der doppelten Bindung beträgt die Ablenkung zweier Achsen je $54^{\circ} 44'$, bei der dreifachen wird dagegen jede um die Ergänzung von $109^{\circ} 28'$ zu 180° , d. h. um $70^{\circ} 32'$ gebogen, wenn man die Richtung der drei Affinitätsachsen in Acetylen als parallel annimmt. Es muss daher auch die Spannung im Acetylen sehr viel beträchtlicher sein als im Aethylen.

Die schwarze Kohle entspricht offenbar einer möglichst stabilen Anordnung der Kohlenstoffatome, d. h. es werden nach dem siebenten Satz in ihr möglichst viel einfache Bindungen und möglichst wenig Ablenkungen der Affinitätsaxen vorkommen. Bei dem Uebergange des Acetylenkohlenstoffs in gewöhnliche Kohle wird daher die in ersterem in Form von Spannung enthaltene Kraft frei werden, und entweder als Wärme oder als Bewegung in die Erscheinung treten. Dadurch erklärt sich die heftige Explosion der Polyacetylenverbindungen.

Ein Umstand darf indessen nicht unerwähnt bleiben, der sowohl mit den Thomsen'schen Berechnungen als auch mit dem siebenten Satze in Widerspruch zu stehen scheint, das ist die leichte Sprengung der Diacetylendicarbonsäure durch Reductionsmittel unter Bildung von Propargylsäure:



Der Wasserstoff wirft sich hier, wie man sieht, gerade auf die einfache Bindung und lässt die dreifache intakt, während nach der Thomsen'schen Theorie die einfache zur Lösung etwa 14 Cal. und die dreifache nur 0.7 Cal. gebraucht. Dieser scheinbare Widerspruch bleibt noch aufzuklären.

Zum Schlusse möchte ich noch einmal hervorheben, dass ich diesen theoretischen Betrachtungen durchaus nicht den Werth einer abgeschlossenen und durch die Erfahrung bestätigten Theorie beilege. Meine Absicht bei der Veröffentlichung derselben geht nur dahin, die Gedanken, welche sich mir bei dem Studium der ringförmigen Gebilde und der Acetylenverbindungen aufgedrängt haben, einem weiteren Kreise zu einer möglichst vielseitigen Prüfung vorzulegen.

Hrn. Dr. Homolka, welcher mich bei dem experimentellen Theil dieser Arbeit auf das eifrigste unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.