

Einleitung.

§ 1.

Als gegen das Ende des siebzehnten Jahrhunderts durch *Lémer*y der Name „Organische Chemie“ in die Wissenschaft eingeführt wurde, verstand man darunter die Chemie der in der organischen Welt, also in Tieren und Pflanzen vorkommenden Substanzen, im Gegensatz zu der Chemie der anorganischen Materie, der Mineralchemie. Ihnen schrieb man eine besondere Natur zu, da sie nur in lebenden Organismen durch eine besondere Kraft, die „Lebenskraft“ entstehen sollten. Es gehörten damals dazu alle kohlenstoffhaltigen Substanzen, die zurzeit bekannt waren (mit Ausnahme der Kohlensäure, des Kohlenoxyds und des Schwefelkohlenstoffs). Da aber die Verbindungen des Kohlenstoffs viel zahlreicher sind als die der übrigen Elemente und viele gemeinsame Eigentümlichkeiten zeigen, blieb der alte Name und die gesonderte Behandlung aus Gründen der Bequemlichkeit noch bestehen, als *Wöhler* die Theorie von der Sonderstellung der „organischen“ Materie durch seine Harnstoffsynthese aus „anorganischen“ Stoffen (1828) umgestürzt hatte; er wird auch jetzt noch angewandt, obwohl wir eine ungemein große Anzahl von Kohlenstoffverbindungen kennen, die mit Organismen nichts zu tun haben.

Organische Chemie bedeutet jetzt nicht mehr und nicht weniger als Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Der Kohlenstoff bildet also den eigentlichen Kern aller zur organischen Chemie gezählten Stoffe. Er verbindet sich zunächst in verschiedenen Verhältnissen mit Wasserstoff, und diese an sich schon zahlreichen Kohlenwasserstoffe liefern nun wieder durch Eintritt anderer Elemente eine große Zahl von Verbindungen. Die wichtigsten dieser Elemente sind Sauerstoff und Stickstoff, dann Schwefel und die Halogene. Aber auch zahlreiche andere Elemente, Selen, Arsen, Antimon, Metalle, hat man in organische Verbindungen einführen können.

§ 2.

Nachweis der Bestandteile.

Den Kohlenstoff kann man meist durch Erhitzen auf dem Platinblech oder durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure nachweisen: die Substanz „verkohlt“. Zum exakten Nachweis glüht man die Substanz in einem Röhrchen mit Kupferoxyd; die entstehende Kohlensäure wird in Barytwasser geleitet, wo sie einen weißen Niederschlag von Baryumcarbonat erzeugt. Dabei entsteht gleichzeitig Wasser, wenn die Substanz Wasserstoff enthielt. Ist sie also vorher ganz wasserfrei gewesen, so kann man am Auftreten von Wassertropfen in einem gekühlten Glasrohr den Gehalt an Wasserstoff erkennen.

Stickstoff. Man schmelzt die Substanz mit einem Stückchen Kalium, zieht mit Wasser aus und kocht mit Eisenvitriol, wobei die Flüssigkeit alkalisch sein muß. Dadurch bildet sich bei Anwesenheit von Stickstoff gelbes Blutlaugensalz, das dann bei Zusatz von Eisenchlorid und Salzsäure eine Blaufärbung von Berliner Blau (§ 69) ergibt. (*Lassaignesche Probe.*)

Eine andere Probe auf N, die jedoch nur für eine beschränkte Zahl N-haltiger Substanzen gilt, ist das Erhitzen mit Natronkalk (Mischung von Ätznatron mit Kalk). Es entsteht Geruch nach Ammoniak. Manche

N-haltigen Substanzen (z. B. Eiweißkörper) geben bei einfachem Erhitzen Geruch nach verbrannten Haaren.

Schwefel. Man schmelzt mit einem Gemisch von Soda und Salpeter, zieht die Schmelze mit schwacher HCl aus und weist die entstandene H_2SO_4 durch $BaCl_2$ nach.

Halogene. Man glüht mit Atzkalk, löst dann in HNO_3 und prüft mit $AgNO_3$ auf Cl, Br u. J.

Oder: Man schmelzt die Substanz mit HNO_3 und $AgNO_3$ in ein Rohr ein und erhitzt auf $150-250^\circ$, dabei verbindet sich unter völliger Zerstörung der Substanz alles Halogen mit dem Silber (*Carius*).

Zum Nachweis der übrigen Elemente wird die Substanz völlig „verascht“, d. h. bis zur Zerstörung der organischen Substanz geglüht, oder nach *Carius* mit HNO_3 oxydiert, und dann der Rückstand nach den Methoden der qualitativen Analyse untersucht.

Die Notwendigkeit der „Veraschung“ beruht darauf, daß die Elemente in den organischen Verbindungen meist fest gebunden sind, nicht als Ionen (s. Anorg. Ch.). Alle analytischen Methoden aber sind Ionenreaktionen. Durch die Veraschung werden die Elemente in Salze, d. h. in Ionen übergeführt.

Zur Identifizierung organischer Substanzen pflegt man noch mindestens den Schmelzpunkt (Fp.) und Siedepunkt (Kp.) anzugeben. Ersteren bestimmt man, indem man eine kleine Menge der feingepulverten Substanz in ein Kapillarröhrchen bringt, an einem Thermometer befestigt, und beides in eine Flüssigkeit hängt, die allmählich erwärmt wird.

Zur Bestimmung des Kp. hängt man ein Thermometer in einen Kolben, der halb mit der Flüssigkeit gefüllt ist, so daß nur der Dampf das Th. umspült.



Fp.



Kp.

Zur quantitativen Bestimmung der in einer Verbindung vorhandenen Elemente dient die Elementaranalyse. Kohlenstoff und Wasserstoff werden dadurch bestimmt, daß man eine gewogene Menge der Substanz

(0,1—0,2 g) im Luft- oder Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd im langen Glasrohr glüht¹⁾. Dabei verbrennt C zu Kohlendioxyd, das man durch Kalilauge bindet; H zu H₂O, das man durch Chlorcalcium absorbieren läßt. Stickstoff entweicht beim Glühen der Substanz mit Kupferoxyd als solcher; er wird als Gas aufgefangen und gemessen. (Bei der Bestimmung des Stickstoffs wird statt Luft CO₂ durch das Rohr geleitet.) Eine für viele Zwecke sehr wichtige Stickstoffbestimmung ist die nach *Kjeldahl*. Sie beruht darauf, daß der Stickstoff fast aller organischer Verbindungen durch Kochen mit konz. H₂SO₄ und einem Tropfen Quecksilber in Ammonsulfat übergeführt wird. Beim Destillieren mit KOH entweicht dann das Ammoniak und wird in titrierter H₂SO₄ aufgefangen und so maßanalytisch bestimmt. Die Methode wird bei physiologischen Analysen (Harn, Nahrungsmittel) fast ausschließlich benutzt. Auch die Aufschließung mit einem Gemisch von konz. H₂SO₄ und konz. HNO₃ (*Neumannsche Methode*) wird namentlich in der physiologischen Analyse viel benutzt, besonders zur Bestimmung von Phosphor, Eisen, Calcium. Zur quantitativen Bestimmung der Halogene dienen die gleichen Methoden wie zur qualitativen Erkennung.

Eine direkte Bestimmungsmethode für Sauerstoff gibt es nicht; die Sauerstoffmenge ergibt sich aus der Differenz gegen 100 %.

§ 3.

Nehmen wir nun den Fall, wir hätten bei der Analyse einer Substanz die Prozentzahlen

$$\begin{array}{r} \text{C} = 40,00 \% \\ \text{H} = 6,67 \% \\ \text{O} = 53,33 \% \\ \hline 100,00 \% \end{array}$$

¹⁾ Man kann die Verbrennung auch im festgeschlossenen Gefäß mit Sauerstoff unter hohem Druck durch elektrische Zündung vollziehen (*Berthelotsche Bombe*).

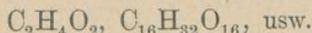
gefunden. Wir wollen aus diesen Prozentzahlen die Verhältniszahlen der Atome C:H:O finden, d. h. wieviel Atome C, wieviel Atome H, wieviel Atome O das Molekül enthält. Da die Prozentzahlen das Produkt aus Zahl und Gewicht der Atome darstellen, müssen wir sie zu diesem Zweck durch die Atomgewichtszahlen dividieren. Dadurch erst bekommen wir für die Formel der Substanz brauchbare Werte. Atomgewicht von C ist = 12, von H = 1, von O = 16. Dividieren wir also, so erhalten wir ein Verhältnis

$$\text{C:H:O} = 3,33:6,67:3,33$$

das heißt ein Verhältnis, das sich durch die Formel



ausdrücken läßt; doch damit ist noch nicht die wirkliche Anzahl der Atome im Molekül gegeben, denn dieses Verhältnis wird auch ausgedrückt durch die Formeln, die das Vielfache der ersten sind:



Solche Verbindungen, die ein gleiches Atomverhältnis, aber eine vielfache Molekulargröße haben, sind den andern polymer.

Die Elementaranalyse an sich ist also kein Mittel, um die wirkliche Zusammensetzung einer Substanz zu ermitteln. Man braucht noch eine andere Feststellung, um die Anzahl der Atome im Molekül: die Molekulargröße zu bestimmen. Dazu bestimmt man das Molekulargewicht, indem man die Substanz in gasförmigem Zustande wägt (Gasdichte- oder Dampfdichtebestimmung). Man findet dann das Gewicht des Gases, bezogen auf das gleiche Volum Wasserstoff, also das spezifische Gewicht des Gases.

Da nun alle Gase nach dem *Avogadroschen* Gesetz gleich viel Moleküle im gleichen Volumen enthalten, so folgt daraus, daß, wenn ein Liter eines Gases 30mal so viel wiegt, wie ein Liter

Wasserstoff, auch jedes Molekül dieses Gases 30mal so viel wiegen muß, wie ein Molekül Wasserstoff. Das Atomgewicht des Wasserstoffes ist = 1, das Molekül Wasserstoff enthält zwei Atome, wiegt also „2“. Also hat ein Gas, das 30mal so viel wiegt, wie Wasserstoff, mithin die Gasdichte 30 hat, das Molekulargewicht 60. Hat man nun für diese Substanz vorher durch die Elementaranalyse die prozentualische Formel $(\text{CH}_2\text{O})_x$ gefunden, so ergibt sich für die Substanz die wirkliche Formel:

$$\begin{array}{r} \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2, \text{ denn } \text{C}_2 = 24 \\ \text{H}_4 = 4 \\ \text{O}_2 = 32 \\ \hline 60 \end{array}$$

Andere Methoden der Molekulargewichtsbestimmung bei Körpern, die sich nicht vergasen lassen, bei denen Gasdichtebestimmungen also ausgeschlossen sind, beruhen auf den Lösungsgesetzen (vgl. anorg. Ch.). Gleiche Anzahl von Molen in demselben Medium haben den gleichen osmotischen Druck. Man kann also durch direkte Messung dieses Wertes das Molekulargewicht finden. Meist aber benutzt man Größen, die ihrerseits Funktionen des osmotischen Druckes sind, aber leichter quantitativ zu messen. Solche sind z. B. die Messung der Erniedrigung des Gefrierpunktes von Lösungen (kryoskopische Methode); sie beruht darauf, daß eine gleiche Anzahl von Molekülen eines gelösten Stoffes in demselben Medium stets die gleiche Erniedrigung des Gefrierpunktes bewirkt; die gleiche Menge in Grammen also um so mehr, je kleiner ihre Molekulargröße ist. Man setzt also eine bekannte Menge zu, stellt den Gefrierpunkt fest und kann daraus das Molekulargewicht berechnen. Auf einem ganz analogen Verhalten beruht die Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch Dampfdruckerniedrigung, die sich in einer Erhöhung des Siedepunktes dokumentiert. Die kryoskopische Me-

thode wird auch vielfach zu physiologischen Zwecken in der Untersuchung von Körperflüssigkeiten (Blutserum, Harn) angewendet, um über die Konzentration der darin enthaltenen Stoffe gewisse Aufschlüsse zu erhalten.

Wir haben also die Möglichkeit, für die meisten Körper eine Formel aufstellen zu können, welche die Anzahl der einzelnen Atome im Molekül angibt, die sog. empirische (oder Brutto-) Formel. Doch das genügt noch nicht. Schon lange hat man Körper von gleicher empirischer Formel entdeckt, die trotzdem verschiedene chemische Natur besitzen. So haben z. B. der gewöhnliche Äthylalkohol und der Dimethyläther, völlig verschiedene Körper, beide die empirische Formel

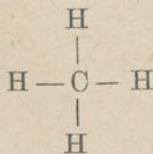


Solche Körper, die bei gleicher empirischer Formel doch verschieden sind, heißen isomer.

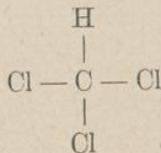
Derartige Verschiedenheiten müssen also ihren Grund haben in Verschiedenheiten im Bau, in der Struktur des Moleküls. Man hat nun Mittel und Wege gefunden, um diesen feineren Bau der Moleküle zu untersuchen: Struktur- oder Konstitutionsformeln aufzustellen.

§ 4.

Der Kohlenstoff ist vierwertig, es kann sich also ein Kohlenstoffatom mit vier einwertigen Atomen verbinden, z. B.:



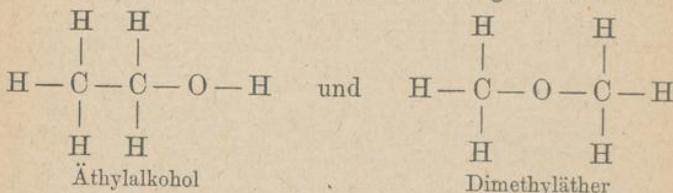
Methan



Chloroform

Diese Formeln sind die **Strukturformeln** im Gegensatz zu den empirischen oder Bruttoformeln CH_4 bzw. CHCl_3 .

Ihren eigentlichen Wert erlangen die Strukturformeln aber erst dann, wenn es sich um Verbindungen handelt, bei denen die empirische Formel keinen Aufschluß mehr über die Art der Bindung der Atome geben kann, mit andern Worten, wenn die Existenz von Isomeren möglich ist. Betrachten wir z. B. einen Körper $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, so sehen wir, daß in ihm die Atome in verschiedener Weise miteinander verbunden sein können, je nachdem die beiden C-Atome direkt oder durch Vermittlung des Sauerstoffs aneinander gebunden sind:



Diese ausführlichen Formeln sind jedoch unübersichtlich und umständlich zu handhaben. Man kann sie deshalb abkürzen, indem man diejenigen Gruppen, über deren Struktur kein Zweifel besteht, in zusammengezogener Form schreibt. Da z. B. die Schreibung CH_3 - über die Bindung der Wasserstoffatome keinen Zweifel zuläßt, schreibt man den Äthylalkohol $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ oder noch kürzer $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, den Dimethyläther $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{O}$.

Solche abgekürzten Strukturformeln nennt man **Konstitutionsformeln** oder **rationelle Formeln**.

Diese Formeln haben vor den Bruttoformeln folgenden Vorzug: Sie bringen nicht nur die Zusammensetzung eines Körpers zum Ausdruck, sondern sie geben auch ein Bild für sein chemisches Verhalten. So sieht man z. B., daß die Strukturformel des Äthylalkohols die Hydroxylgruppe $-\text{OH}$ enthält. Mit dem Vorhandensein dieser Gruppe zeigt nun aber der Stoff

eine große Reihe von Reaktionen, die für diese Gruppe charakteristisch sind (vgl. § 14). Alle diese Reaktionen zeigt nun der isomere Dimethyläther nicht. Während also beim Alkohol der Wasserstoff der Gruppe OH ganz anderer Natur ist, als die übrigen fünf H-Atome, sind sie beim Dimethyläther alle gleichwertig. Es wird also die Art, wie die Stoffe sich chemisch verhalten, immer zum Teil bedingt sein durch ganz bestimmte, immer wiederkehrende „Gruppen“; und das Studium des typischen Verhaltens solcher Gruppen macht einen großen Teil der organischen Chemie aus.

Umgekehrt kann man aus der Prüfung ganz bestimmter Reaktionen der Substanzen Rückschlüsse ziehen auf bestimmte Gruppen, die sie enthalten, und darauf beruhen im Grunde alle zum Teil recht mühseligen Verfahren, um die Struktur einer Verbindung aufzuklären: Es ist der Rückschluß vom chemischen Verhalten auf das Vorhandensein einzelner Atomgruppen im Molekül, deren Aneinanderreihung dann das Gesamtbild der Konstitution ergibt. Bei vielen komplizierten Stoffen, namentlich Naturprodukten, ist dies aber noch nicht völlig gelungen.

§ 5.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß auch Körper von gleicher Struktur unter Umständen verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften haben, daß also auch die Strukturformeln nicht zur Erklärung aller Unterschiede zwischen organischen Verbindungen ausreichen. Schon *Pasteur* fand in den vier verschiedenen Weinsäuren Körper von nachweislich gleicher Struktur und verschiedenen Eigenschaften. Es haben nämlich zwei dieser Weinsäuren die Eigenschaft, die Ebene des polarisierten Lichtes um einen gewissen Betrag zu drehen, und zwar jede um den gleichen Betrag nach rechts bzw. nach links. Die beiden anderen Weinsäuren zeigen diese Erscheinung nicht, doch läßt sich die eine von ihnen in zwei Bestandteile teilen, die

sich als die erst erwähnten „optisch aktiven“ Weinsäuren erweisen. Die letzte Weinsäure endlich ist weder optisch aktiv, noch läßt sie sich mit irgendwelchen Mitteln in optisch aktive Komponenten spalten. — Derartige Fälle sind jetzt sehr zahlreich bekannt.

Da man zu ihrer Erklärung die gegenseitige Bindung der Atome — die ja bei allen die gleiche ist — nicht mehr heranziehen kann, führt man die Unterschiede auf die räumliche Lagerung der Atome zurück. *Van 'tHoff* und *le Bel* stellten gleichzeitig die sogenannte stereochemische Theorie auf. Nach ihr liegen die Valenzen eines Kohlenstoffatoms in den Richtungen der Achsen eines regelmäßigen Tetraeders, in dessen Zentrum das Kohlenstoffatom selbst sich befindet. Dies ist die gleichmäßigste Art der Verteilung der Valenzrichtungen im Raume, denn jede von diesen bildet mit jeder der 3 andern den gleichen Winkel. Alle optisch aktiven Körper enthalten nun mindestens ein Atom, welches mit vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist. Durch ein Molekül, welches ein solches „asymmetrisches Atom“ enthält, kann man keine Symmetrieebene legen, während dies stets möglich ist, wenn zwei oder mehr der vier Valenzen durch gleiche Atome oder Radikale abgesättigt sind. Bei Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom ist also die Reihenfolge der 4 Atome am Kohlenstoffatom nicht gleichgültig, vielmehr lassen sich zwei Formeln aufstellen, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten und nicht zur Deckung bringen lassen.



Die Verbindungen, denen diese Formeln entsprechen, sind „stereomer“, sie sind chemisch identisch, drehen aber die Ebene des polarisierten

Licht
bezo
trog

also
sch
säu

Dag
met
ein
ein
also

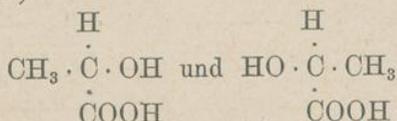
ster
als
ver
nich
unt
son
auc
gan
von
dur
„Ko

stoff
darf
Zinn
akti

ber
An
stof

Lichtes in entgegengesetzten Richtungen. Man bezeichnet diese Stoffe als die „d“-, resp. „l“-Form (dextrogyr resp. laevogyr).

Bei Stoffen mit einem asymmetrischen C gibt es also nur zwei Stereomere, die sich nur durch die verschiedene Drehung unterscheiden, z. B. bei der Milchsäure (§ 59):



Dagegen findet sich bei Stoffen mit zwei asymmetrischen C, wie bei der Weinsäure (§ 63), noch eine dritte inaktive Form, bei der die Anordnung an einem C-Atom dem des anderen entgegengesetzt wird, also die Aktivität des Moleküls aufhebt.

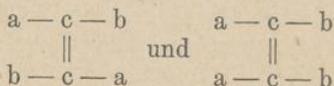
Mit der Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome steigt sehr rasch die Zahl der Stereoisomeren: Bei mehr als einem asymmetrischen Atom sind nämlich auch verschiedene Verbindungen möglich, deren Formeln sich nicht mehr wie Bild und Spiegelbild verhalten, diese unterscheiden sich dann nicht nur in optischer Hinsicht, sondern auch in ihren andern physikalischen, zum Teil auch chemischen Eigenschaften. So kennt man z. B. eine ganze Anzahl von untereinander verschiedenen Zuckern von gleicher Konstitution, deren Formeln sich nur durch verschiedene räumliche Anordnung, durch ihre „Konfiguration“, unterscheiden.

Das asymmetrische Atom braucht nicht immer ein Kohlenstoffatom zu sein. So hat man z. B. optisch aktive Verbindungen dargestellt, die ein asymmetrisches Schwefel- bzw. Selen- oder Zinnatom enthalten. Auch vom fünfwertigen Stickstoff sind optisch aktive Abkömmlinge bekannt.

Eine andere sehr wichtige Art der Stereoisomerie beruht auf folgender Ursache: Man kennt eine große Anzahl organischer Verbindungen, in denen man Kohlenstoffatome annehmen muß, die sich gegenseitig mit

mehr als einer Valenz binden. So entstehen die sog. doppelten oder Äthylen- und die dreifachen oder Acetylenbindungen. Als Konsequenz der Tetraedertheorie muß man nun annehmen, daß zwei einfach miteinander verbundene Kohlenstoffatomsysteme sich mit einer Spitze berühren, während doppelt gebundene mit einer Kante, dreifach gebundene mit einer ganzen Fläche aneinander geheftet sind.

Man nimmt nun ferner an, daß bei einfacher Bindung die Tetraeder um ihre gemeinsame Achse rotieren; bei doppelter Bindung (Kantenbindung) ist dies natürlich nicht mehr möglich. Man sieht nun leicht ein, daß nach Aufhören der Rotation (durch Doppelbindung) sich 2 Stellungen fixieren können,



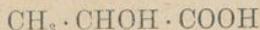
Die erstere ist die axialsymmetrische oder „trans“-Form, die letztere die plansymmetrische oder „cis“-Form. Die beiden Verbindungen, die diesen Stellungen entsprechen, sind ebenfalls stereomer. Löst man die doppelte Bindung, so tritt Rotation ein, die Verschiedenheit der Stellungen verschwindet: Beide Stereoisomeren geben nach Aufhebung der Doppelbindung dasselbe Produkt. (§ 66.) Ganz ähnliche Stereoisomeren finden sich bei Körpern, die an Stickstoff doppelt gebundene Gruppen enthalten.

§ 6.

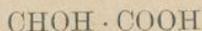
Nomenklatur.

Die gebräuchliche Nomenklatur der organischen Chemie beruht in der Aneinanderreihung historisch entwickelter Gruppennamen; meist setzt man die Bezeichnung der charakteristischen Gruppe an den Namen des Alkylrestes heran; z. B. Methylalkohol, Propylamin, Benzylcyanid; ist das Alkyl seinerseits wieder

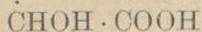
mit besonderen Gruppen versehen, so treten diese vor das Alkyl, z. B. Chlor-isopropyl-amin usw. Bei längeren C-Ketten wird es natürlich noch nötig, die Stellung der einzelnen Gruppen durch Zahlen oder Buchstaben zu kennzeichnen. Trotz alledem ist die Nomenklatur komplizierter Verbindungen sehr unübersichtlich geworden. Infolgedessen hat man für die Registrierung eine internationale offizielle Nomenklatur eingeführt, deren Prinzip folgendes ist: An den unveränderten Stammnamen des Kohlenwasserstoffes, der sämtlichen C-Atomen der Substanz entsprechen würde, werden ganz bestimmte Suffixe angehängt, mit Angabe des C-Atoms, an dem die betr. Gruppen haften, wobei das letzte 1 genannt wird. Solche Suffixe sind z. B. „ol“ für Hydroxyl, „al“ für Aldehyd, „on“ für Keton, „säure“ für Carboxyl usw., „di“ heißt zweimal dieselbe Gruppe. Es wäre also z. B. Milchsäure



nach der „o. N.“ Propanol(2)säure (1); Weinsäure



= Butandioldisäure.



Die Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindung heißen Äthen usw.; die mit dreifacher Äthin. Auf die weiteren Details kann nicht eingegangen werden.
