

## Einleitung.

Seit den ersten Anfängen der chemischen Wissenschaft, als man die Stoffe in ihrer Zusammensetzung zu erkennen und nach derselben zu ordnen begann, behandelte man diejenigen Verbindungen, welche der Kohlenstoff bildet, gesondert von denen aller anderen Elemente, weil die Anzahl dieser Verbindungen ausserordentlich gross war, und namentlich weil dieselben, soweit sie in der Natur vorkommen, mit nur wenigen Ausnahmen durch den Lebensprozess des tierischen oder pflanzlichen Organismus erzeugt werden und die in damaliger Zeit angestellten Versuche, sie aus ihren Elementen darzustellen, scheiterten. Man nahm an, dass sie auf chemischem Wege überhaupt nicht erzeugt werden könnten, dass sie vielmehr in der organischen Natur unter Mitwirkung einer geheimnisvollen Kraft, die man Lebenskraft nannte, entständen, und bezeichnete sie als organische Verbindungen. So entstand der Name organische Chemie. Obwohl es nun seither gelungen ist, sehr viele solcher Stoffe aus den Elementen zusammensetzen, und die Annahme einer Lebenskraft hat schwinden müssen, hat man doch den Namen organische Chemie beibehalten, wenn auch dieser Teil der allgemeinen Chemie besser als Chemie der Kohlenstoffverbindungen zu bezeichnen wäre.

Die in der Natur vorkommenden organischen Verbindungen enthalten neben Kohlenstoff meist nur wenige Elemente, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, entweder eines derselben oder zwei von ihnen oder endlich alle drei mit Kohlenstoff verbunden. Nur einige enthalten ausserdem noch Schwefel und Phosphor. Dagegen hat man auf chemischem Wege fast alle Elemente in Kohlenstoffverbindungen eingeführt.

Um über das Wesen einer Verbindung Aufschluss zu erhalten, ist es vor allem erforderlich, die sie zusammensetzenden Stoffe und deren Mengenverhältnisse zu kennen, es ist demnach auch für das Studium der organischen Körper Grundbedingung, die qualitative und quantitative Analyse auszuführen. Die Methoden der qualitativen und quantitativen Prüfung fallen meist zusammen, weshalb wir hier sogleich die letzteren kurz anführen wollen.

Kohlenstoff und Wasserstoff werden stets in einer Operation bestimmt, und zwar indem man eine gewogene Menge Substanz mit einer Sauerstoffverbindung, welche ihren Sauerstoff bei höherer Temperatur leicht abzugeben vermag (Kupferoxyd, Bleichromat), glüht, wodurch der Kohlenstoff zu Kohlensäure  $\text{CO}_2$ , der Wasserstoff zu Wasser  $\text{H}_2\text{O}$  oxydiert, „verbrannt“ wird. Diese Operation nennt man Verbrennung. Das Wasser wird in einem mit trockenem Chlorcalcium, die Kohlensäure in einem mit Kalilauge gefüllten Apparate absorbiert, beide Apparate werden vor und nach der Verbrennung gewogen und so die Gewichtsmengen des Wassers und der Kohlensäure ermittelt. Daraus berechnet man das Gewicht des Wasserstoffs und des Kohlenstoffs.

Der Sauerstoff wird nicht direkt bestimmt, sein Gewicht vielmehr aus dem an 100 Proz. fehlenden Gewichte der Summe aller anderen Bestandteile berechnet.

Der Stickstoff wird entweder bestimmt, indem man die Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz in der Weise leitet, dass der Stickstoff als Gas entweicht, über Kalilauge aufgesammelt und aus seinem Volumen mit Berücksichtigung der Temperatur und des Druckes sein Gewicht berechnet wird, oder man erhitzt die Substanz mit einem Gemisch von Natriumhydroxyd und Kalk (Natronkalk), wodurch der Stickstoff in Ammoniak übergeführt und dessen Menge bestimmt wird.

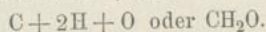
Chlor, Brom, Jod werden nach Zersetzung der organischen Substanz (durch Glühen derselben mit gebranntem Kalk oder durch vollständige Oxydation derselben mittels rauchender Salpetersäure bei höherer Temperatur) an Silber gebunden und als Silberchlorid, -bromid oder -jodid bestimmt.

Schwefel und Phosphor werden durch Oxydation der organischen Substanz (Glühen mit einem Gemisch von Salpeter und Natriumkarbonat oder Erhitzen mit rauchender Salpetersäure) in Schwefelsäure und Phosphorsäure umgewandelt, erstere an Barium gebunden und bestimmt, letztere durch Magnesiumsulfat und Ammoniak in Magnesium-Ammoniumphosphat verwandelt und so gewogen.

Wenn nun nach den eben erwähnten Methoden die Gewichtsmengen aller Bestandteile einer organischen Substanz ermittelt worden sind, so bilden die gefundenen Prozentzahlen die erste Grundlage zur Feststellung der chemischen Formel der Verbindung. Wir kennen die Gewichtsmengen, welche

je einem Atom eines jeden Elements, das wir als Bestandteil der untersuchten Substanz gefunden haben, entsprechen, wissen z. B., dass je 12 Gewichtsteile Kohlenstoff aus genau so vielen Atomen Kohlenstoff bestehen, wie 16 Gewichtsteile Sauerstoff aus Atomen Sauerstoff, und wie 1 Gewichtsteil Wasserstoff aus Wasserstoffatomen. Wir brauchen deshalb die in der Analyse gefundenen Prozentzahlen der einzelnen elementaren Bestandteile nur durch die denselben entsprechenden Atomgewichtszahlen zu dividieren, um das Verhältnis der Atome der verschiedenen Elemente zueinander in der Verbindung zu erfahren.

Hätten wir z. B. in irgend einer Substanz, welche lediglich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, durch die Analyse 40 Proz. Kohlenstoff und 6,6 Proz. Wasserstoff gefunden, so würde die zu 100 Proz. noch fehlende Menge auf Sauerstoff kommen, da dieser aus dem Verluste berechnet werden muss, d. h. 53,4 Proz. Dividieren wir nun, um das Verhältnis der in der Verbindung enthaltenen Atome zueinander zu finden, die gefundenen Prozentzahlen eines jeden Elementes durch das dem betreffenden Elemente zukommende Atomgewicht, also für Kohlenstoff durch 12, für Wasserstoff durch 1, für Sauerstoff durch 16, so erhalten wir für  $C = \frac{40,0}{12} = 3,3$ , für  $H = \frac{6,6}{1} = 6,6$ , für  $O = \frac{53,4}{16} = 3,3$ , d. h. auf je 3,3 Atome C sind 6,6 Atome H und 3,3 Atome O in der Verbindung enthalten. Wir bemerken sofort, dass die Verhältnisse von Kohlenstoff zu Wasserstoff und zu Sauerstoff die von 1:2:1 sind, also



Mit einer so gewonnenen Formel drücken wir keineswegs in jedem Falle die wahre chemische Formel der untersuchten Substanz aus, vielmehr lehrt dieselbe uns eben nur das Verhältnis der einzelnen Atome zueinander kennen. Es giebt nämlich eine grosse Anzahl von Verbindungen, welche dieses Verhältnis zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff,  $1C : 2H : 1O$ , zeigen. Von diesen Verbindungen ist eine bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, andere sind Flüssigkeiten, noch andere sind feste Körper, und auch die flüssigen und festen Verbindungen zeigen untereinander die grössten chemischen und physikalischen Unterschiede. Aber nicht alle diese Verbindungen besitzen dieselbe Molekulargrösse, d. h. nicht alle enthalten im Molekül nur ein Kohlenstoff-, zwei Wasserstoff- und ein Sauerstoffatom, sondern von einigen

enthält das Molekül zwei Kohlenstoff-, vier Wasserstoff- und zwei Sauerstoffatome, es ist doppelt so gross als die einfachste Verhältnisformel anzeigt, von anderen enthält das Molekül  $3C$ ,  $6H$  und  $3O$ , es ist dreimal so gross, von noch anderen enthält das Molekül sogar  $6C$  und  $12H$  und  $6O$ , es ist sechsmal so gross als  $CH_2O$ .

Es wird daher die Aufgabe des Chemikers sein, sobald er die prozentische Zusammensetzung einer Verbindung und damit das Verhältnis der Atome zueinander erforscht hat, die Molekulargrösse dieser Verbindung zu ermitteln. Es führen verschiedene Wege zu diesem Ziele.

1) Wenn die Verbindung ein Gas ist oder, ohne Zersetzung zu erleiden, durch höhere Temperatur in den gasförmigen Zustand übergeführt werden kann, so hat man nur nötig, das Gewicht eines bestimmten Volumens der gasförmigen oder der in den gasförmigen Zustand übergeführten Verbindung zu ermitteln, um die Grösse des Moleküls festzustellen. Denn bekanntlich verhalten sich die Gewichte gleicher Volumina verschiedener Gase bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke wie die Molekulargewichte, weil stets ein gleich grosser Raum von einer gleich grossen Anzahl von Molekülen erfüllt ist, die Gase mögen sonst so verschieden wie möglich sein (vergl. anorg. Chem. S. 22). Wenn also das Gewicht irgend eines Volumens Wasserstoff gleich zwei angenommen wird (das Molekulargewicht des Wasserstoffes ist gleich zwei), so muss das Gewicht desselben Volumens Salzsäure =  $36,5$  ( $H + Cl = 1 + 35,5$ ) sein. Es wiegt also jedes Volumen Salzsäure  $\frac{36,5}{2}$  oder  $18,25$  mal soviel als dasselbe Volumen

Wasserstoff, unter denselben Bedingungen gewogen. Wenn wir daher das Molekulargewicht der Salzsäure nicht kennen würden, dagegen gefunden hätten, dass sie  $18,25$  mal so schwer ist als Wasserstoff bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur, wenn wir ihr Gasvolumengewicht zu  $18,25$  gefunden hätten, dann bräuchten wir dieses Volumengewicht der Salzsäure nur mit zwei zu multiplizieren, um das Molekulargewicht derselben zu erhalten. Das Molekulargewicht einer gasförmigen Substanz ist stets doppelt so gross als ihr auf Wasserstoff als Einheit bezogenes Volumengewicht. Hätten wir also bei einer Substanz, deren einfachste Formel (Atomver-

hältnisformel) nach der Analyse durch  $\text{CH}_2\text{O}$  ausgedrückt wird, gefunden, dass ihr Volumgewicht = 30 sei, d. h. dass sie, im gasförmigen Zustande gewogen, 30mal so schwer als Wasserstoff sei, so würde ihr Molekulargewicht  $30 \times 2 = 60$  sein. Nun ist aber das Gewicht einer Substanz, deren Formel durch  $\text{CH}_2\text{O}$  ausgedrückt wird,  $= \text{C} + 2\text{H} + \text{O} = 12 + 2 + 16 = 30$ , die Molekularformel unserer Substanz muss also doppelt so gross sein als  $\text{CH}_2\text{O}$ , d. h.  $2\text{C} + 4\text{H} + 2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ .

Angenommen, wir hätten das Volumgewicht einer andern Substanz, deren einfachste Formel durch  $\text{CH}_2\text{O}$  ausgedrückt wird, zu 45 gefunden, so würde das Molekulargewicht derselben  $= 45 \times 2 = 90$  sein, also dreimal so gross als der Formel  $\text{CH}_2\text{O}$  entspricht, d. h.  $= \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  u. s. w.

Zur Ausführung der Gasvolumgewichtsbestimmung, der Dampfdichtebestimmung, für solche Stoffe, welche erst bei höherer Temperatur gasförmig sind, bedient man sich meist der von V. Meyer angegebenen Methode, indem man die gewogene Substanz in eine lange verschlossene Röhre wirft, welche am untern kolbenartig erweiterten Ende auf eine den Siedepunkt der Substanz um  $20 - 30^\circ$  übersteigende Temperatur erhitzt ist, und oben ein Seitenrohr trägt, das in eine mit Wasser gefüllte und unter Wasser umgestülpte graduierte Röhre mündet. Durch die schnelle Verdampfung der Substanz wird Luft aus dem Kolbeninhalt verdrängt, welche in das graduierte Rohr entweicht, und deren Volumen leicht gemessen werden kann. Da man das Gewicht eines gleich grossen Volumens Wasserstoff kennt, kann man leicht das spezifische Gewicht des Dampfes berechnen.

2) Eine andere Methode zur Bestimmung der Molekulargrösse der Verbindungen, namentlich dann anwendbar, wenn die Substanz fest oder flüssig ist und nicht ohne Zersetzung in den Gaszustand übergeführt werden kann, besteht darin, dass man eine gewogene Menge der Substanz auflöst in einer gewogenen Menge einer zweiten geschmolzenen Substanz, deren Erstarrungspunkt vorher genau bestimmt ist, und nun beobachtet, wie weit durch die aufgelöste Substanz der Erstarrungspunkt der zweiten erniedrigt wird.

Man hat nämlich gefunden, dass durch das Auflösen einer Substanz in einer andern die Erstarrungstemperatur der letzteren nicht nur sinkt, sondern dass eine gleiche Anzahl von Molekülen der verschiedensten Substanzen stets die gleiche Erniedrigung der Erstarrungstemperatur bewirkt, vorausgesetzt, dass die aufgelöste Substanz keine chemische Wirkung auf das Lösungsmittel ausübt.

Jedes Molekül einer Substanz bewirkt, wenn es in 100 Molekülen eines Lösungsmittels gelöst wird, eine Erniedrigung des

Erstarrungspunktes um ca.  $0,63^{\circ}$  C., welche Zahl als Molekulardepression bezeichnet wird.

3) Eine dritte der vorhergehenden ähnliche Methode besteht darin, dass man eine genau gewogene Menge der Substanz in einer gewogenen Menge einer Flüssigkeit auflöst, deren Siedepunkt vorher genau ermittelt worden ist, und beobachtet, um wieviel der Siedepunkt durch die aufgelöste Substanz erhöht worden ist.

Es wird nämlich durch die Auflösung der gleichen Anzahl von Molekülen der verschiedensten Substanzen der Siedepunkt derselben Menge einer Flüssigkeit stets um gleich viel Grade erhöht.

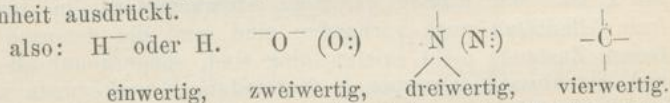
Hat man von einer Verbindung sowohl die Zusammensetzung als auch die Molekulargröße ermittelt, so ist durch die daraus gewonnene chemische Formel die Verbindung noch nicht so charakterisiert, dass eine Verwechslung mit einer andern nicht möglich ist. Es giebt nämlich eine sehr grosse Anzahl von Verbindungen, denen andere entsprechen, welche sowohl dieselbe Zusammensetzung als auch dieselbe Molekulargröße besitzen und doch in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften von ihnen verschieden sind. So giebt es zum Beispiel fünf Körper, deren Zusammensetzung und Molekül die Formel  $C_3H_6O$  verlangen. Die Verschiedenheit dieser fünf Körper kann nur in ihrem innern Bau, in ihrer Konstitution begründet sein, und wir sind genötigt, sobald aus dem Zusammenhange nicht unzweifelhaft erhellt, welchen der fünf Körper  $C_3H_6O$  wir meinen, in unserer Formel zugleich die Konstitution, den Aufbau der von uns besprochenen Verbindung aus den einzelnen Atomen, auszudrücken. So sind die Konstitutionsformeln entstanden, deren wir uns neben den Molekularformeln in der Folge bedienen werden.

Um die Konstitutionsformeln zu verstehen, müssen wir einige Gesetze, die zwar in der anorganischen Chemie schon hervortreten, deren Besprechung jedoch dort wegen der Einfachheit der Verhältnisse gewöhnlich unterbleibt, hier vorausschicken.

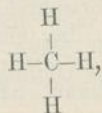
#### Substitution.

Der Kohlenstoff wird bekanntlich als vierwertiges Element betrachtet. Diese Vierwertigkeit bildet das Fundament, auf welchem sich alle organischen Verbindungen aufbauen lassen, wenn wir zugleich die Thatsache berücksichtigen,

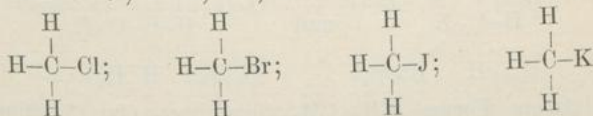
dass ein jedes Element unter geeigneten Bedingungen durch andere Elemente, jedoch nur in äquivalenten Mengenverhältnissen, ersetzt werden kann. Der einwertige Wasserstoff kann durch das gleichfalls einwertige Chlor oder Brom oder Kalium, oder Silber vertreten werden; an die Stelle eines Atoms Wasserstoff kann sich ein Atom Chlor lagern, dieses füllt denselben Platz aus, wie sein Vorgänger; es stellt mit seiner atombindenden Kraft, seiner Affinitätskraft, die gleich eins ist, die durch den Austritt eines Atoms H gestörte Existenzfähigkeit der Verbindung wieder her. Ferner kann ein Atom Wasserstoff durch die gleichwertige Menge Sauerstoff vertreten werden, d. h. da jedes Atom Sauerstoff zwei atombindende Kräfte besitzt, durch ein halbes Atom Sauerstoff. Da aber ein halbes Atom Sauerstoff nicht denkbar ist, so müssen wir logischer sagen: durch die Hälfte der atombindenden Kräfte eines Atoms Sauerstoff, die andere Hälfte muss dann durch irgend eine andere Kraft, die gleich der des Wasserstoffs ist (= 1) im Gleichgewicht gehalten sein. Wir wollen des leichtern Verständnisses wegen gleich Beispiele anführen. Wir bezeichnen deshalb durch kleine Striche oder Punkte neben den die Elemente bedeutenden Buchstaben die Anzahl der atombindenden Kräfte des Elements dergestalt, dass ein Strich oder Punkt die Einheit ausdrückt.



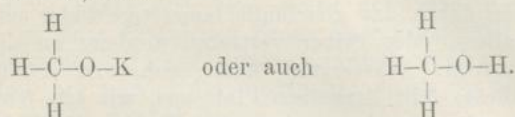
Betrachten wir die einfachste Verbindung des Kohlenstoffs, das ist die Verbindung von einem Atom Kohlenstoff mit 4 Atomen Wasserstoff, das sog. Grubengas,



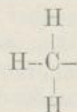
so kann in dieser Verbindung ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Chlor, Brom, Jod, Kalium etc. ersetzt werden, also:



oder durch die Hälfte der atombindenden Kraft des Sauerstoffes, dessen andere Hälfte durch ein einwertiges Element neutralisiert ist, also

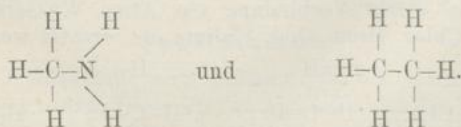


Wir sehen demnach aus diesen beiden letzten Fällen, dass die Gruppe OK ( $\text{O}^-\text{K}$ ) und OH ( $\text{O}^-\text{H}$ ) wie ein einwertiges Element ein Atom Wasserstoff zu vertreten imstande ist. Und es darf uns dies nicht auffallend sein, wenn wir erwägen, dass in der Gruppe  $\text{CH}_3$



eine ungesättigte Affinität frei wirkend ist und nur durch eine gleich grosse Kraft gesättigt werden kann, gleichgültig ob diese gegenwirkende Kraft die volle Kraft eines Atoms eines einwertigen Elements, oder der Rest aller wirkenden Kräfte eines Atomkomplexes ist, wenn nur seine Grösse = 1 ist. Wir nennen derartige Atomkomplexe, in denen freie Affinitäten noch vorhanden sind, und die demnach in freiem Zustande nicht existenzfähig sind, sondern nur als in sich geschlossene Gruppen in Verbindungen vorkommen und meist als solche aus einer Verbindung in eine andere übergeführt werden können, **Radikale**. Die Gruppe OH ist ein Radikal und heisst **Hydroxyl**.

In derselben Weise fortfahrend, können wir auch ein H durch das Radikal  $\text{NH}_2$ , das ebenfalls einwertig ist und Amin oder Amid heisst, ja sogar durch das Radikal  $\text{CH}_3$ , welches man Methyl genannt hat, ersetzen und gelangen so zu den Formeln



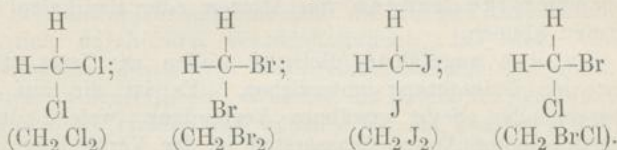
Die letztere Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$  bezeichnet eine Verbindung



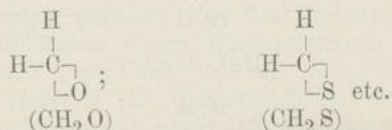
einer neuen Kohlenstoffreihe, mit welcher wir in derselben Weise alle Substitutionen vornehmen können, wie mit der Verbindung  $\text{CH}_4$ , doch wollen wir noch bei unserm ersten Beispiele bleiben.

In der Verbindung  $\text{CH}_4$  können aber auch zwei Atome H durch zwei einwertige Atome oder Radikale oder durch ein zweiwertiges Atom oder Radikal ersetzt werden. Wir würden dann z. B. folgende Körper erhalten:

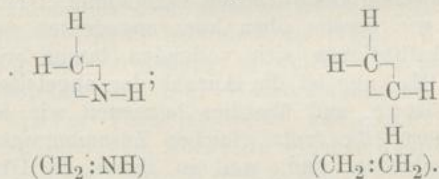
1) 2H durch zwei einwertige Atome vertreten:



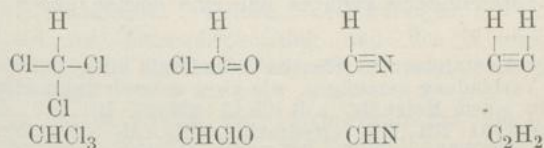
2) 2H durch ein zweiwertiges Atom vertreten:



3) 2H durch ein zweiwertiges Radikal vertreten:

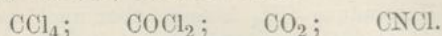


Ebenso können in  $\text{CH}_4$  3 Atome H durch drei einwertige Atome oder Radikale oder durch ein zweiwertiges und ein einwertiges Atom (oder Radikal) oder durch ein dreiwertiges Atom (oder Radikal) ersetzt werden, sodass die Verbindungen entstehen:



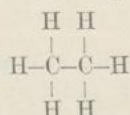
Schliesslich können alle 4 Atome Wasserstoff durch 4 ein-

wertige Elemente oder Radikale oder durch ein zweiwertiges und zwei einwertige oder durch zwei zweiwertige oder durch ein dreiwertiges und ein einwertiges Element oder Radikal ausgetauscht werden; Beispiele dafür wären:



Wir werden später noch eine grössere Mannigfaltigkeit der Substitutionen kennen lernen. Stets aber haben wir den Grundsatz im Auge zu behalten, dass nur äquivalente, gleichwertige Mengen von Atomen oder Radikalen sich vertreten können.

Ein oben angeführtes Beispiel wollen wir jetzt etwas näher der Betrachtung unterziehen. Es ist die auf der vorhergehenden Seite erwähnte Verbindung, welche durch Austausch eines Atoms Wasserstoff in der Verbindung  $\text{CH}_4$  durch das einwertige Radikal  $\text{CH}_3$  entsteht, nämlich



oder  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$ , d. h.  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

In dieser schon komplizierten Verbindung (Dimethyl)\*) können wir, wie bereits oben kurz angedeutet worden ist, dieselben Substitutionen sich vollenden lassen wie in der Verbindung  $\text{CH}_4$ , nur ist die Anzahl der abgeleiteten Stoffe eine noch grössere, und überdies begegnen wir hier schon solchen Körpern, die trotz gleicher Zusammensetzung voneinander verschieden sind, weil in ihnen die Gruppierung der Atome innerhalb des Moleküls nicht die gleiche ist.

Wird z. B. in der Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$  ein Atom Wasserstoff durch irgend ein einwertiges Element oder ein einwertiges Radikal vertreten, (wir wählen der Einfachheit wegen wieder Chlor), so entsteht die Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . Solcher Verbindungen kann es nur eine einzige geben, es ist

\*) Zwei untereinander identische Radikale können sich ebenso zu einer Verbindung vereinigen, wie zwei untereinander identische Atome zu einem Moleküle, z. B.  $\text{Cl} \cdot \text{Cl}$  (Chlor),  $\text{HO} \cdot \text{OH}$  (Wasserstoffsperoxyd),  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$  (Hydrazin),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$  (Dimethyl oder Aethan);  $\text{O}=\text{O}$  (Sauerstoff),  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  (Aethylen);  $\text{N} \equiv \text{N}$  (Stickstoff),  $\text{CH}=\text{CH}$  (Acetylen).

gleichgültig, ob dieselbe  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_3$  oder  $\text{CH}_3.\text{CH}_2\text{Cl}$  geschrieben wird; denn die verschiedenen Atome Wasserstoff wirken in der Gruppe  $\text{CH}_3.\text{CH}_3$  völlig in gleicher Weise. Wohin wir auch das Chloratom verlegen, stets nimmt es (räumlich gedacht) dieselbe Lage ein gegenüber den Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen. Die Formel  $\text{CH}_3.\text{CH}_2\text{Cl}$  soll uns nichts anderes ausdrücken, als dass wir eine Verbindung vor uns haben, welche aus zwei mit einfacher Affinität aneinander gebundenen Kohlenstoffatomen besteht. Bei dem einen der beiden Kohlenstoffatome sind die übrigen drei Affinitäten lediglich durch drei Wasserstoffatome, bei dem andern dagegen zwei durch zwei Wasserstoffatome und eine durch ein Chloratom neutralisiert. Welches der beiden Kohlenstoffatome aber wir als erstes, und welches wir als zweites schreiben, ist gleichgültig. Es ist also nur eine Verbindung möglich, welcher die Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{CH}_3.\text{CH}_2\text{Cl})$  zukommt.

Anders schon gestaltet sich das Verhältnis, wenn wir ein zweites Chloratom einem Wasserstoffatom substituieren. Es sind alsdann zwei Fälle denkbar. Entweder verdrängt das zweite Chloratom ein Wasserstoffatom von demjenigen Kohlenstoffatom, welches schon ein Chloratom besitzt, um die Verbindung  $\text{CH}_3.\text{CHCl}_2$  zu bilden, oder es ersetzt ein Wasserstoffatom an dem anderen Kohlenstoffatom, um den Körper  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2\text{Cl}$  entstehen zu lassen, d. h. entweder erhalten wir eine Verbindung, in welcher das eine der beiden Kohlenstoffatome mit drei Wasserstoffatomen, das andere mit nur einem Wasserstoffatom und zwei Chloratomen vereinigt ist, oder eine solche, in welcher beide Kohlenstoffatome nur noch mit zwei Wasserstoffatomen, beide aber auch noch mit je einem Chloratom verbunden sind. Hier haben wir zwei Körper, die bei absolut gleicher Zusammensetzung und gleicher Molekulargrösse verschiedene Eigenschaften besitzen müssen, weil die gegenseitige Stellung der beiden Chloratome die Eigenschaften der Verbindung in hohem Maasse beeinflusst. Solche Verbindungen, welche bei Gleichheit der Zusammensetzung und des Moleküls Verschiedenheit der Eigenschaften zeigen, nennt man **isomere Verbindungen**.

Die grosse Anzahl der Isomeren hat die Chemiker genötigt, tiefer in den Bau der Verbindungen einzudringen, weil, wie oben schon erwähnt, bei isomeren Verbindungen

die Ungleichheit der Eigenschaften lediglich eine Folge der nicht gleichen Anordnung der Atome innerhalb des Moleküls, d. h. der nicht gleichen Konstitution, sein muss.

Derselbe Fall von Isomerie liegt vor, sobald in die Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$  drei Chloratome eintreten. Man sieht sofort, dass die beiden Möglichkeiten gegeben sind  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_2$  und  $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_3$ . Eine dritte Verbindung, d. h. eine dritte Art der Verteilung der drei Chloratome an die beiden Kohlenstoffatome ist nicht denkbar.

So können wir also in der Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$  allmählich alle Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Radikale ersetzen, und zwar entsteht nur je eine Verbindung, wenn wir ein Wasserstoffatom durch ein Atom eines einwertigen Elements oder durch ein einwertiges Radikal vertreten lassen, und je zwei isomere Verbindungen, wenn wir zwei Wasserstoffatome durch zwei Atome eines einwertigen oder ein Atom eines zweiwertigen Elements oder durch zwei einwertige oder ein zweiwertiges Radikal ersetzen. In gleicher Weise können stets zwei isomere Verbindungen beim Austausch von drei und von vier Wasserstoffatomen durch die gleichwertige Menge irgend eines Elements oder Radikals entstehen. Werden aber fünf oder gar alle sechs Wasserstoffatome der Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$  durch die gleichwertige Menge eines anderen Elements oder eines Radikals ersetzt, so kann dadurch nur wieder je eine neue Verbindung entstehen. Wenn dagegen drei oder mehr Wasserstoffatome durch verschiedene Elemente oder Radikale ersetzt werden, so können noch mehr als je zwei Isomere entstehen. Wir wollen jedoch hier nicht weiter darauf eingehen, sondern wollen nur den einen Fall hervorheben, dass nämlich ein Atom Wasserstoff in der Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$  durch das einwertige Radikal  $\text{CH}_3$  vertreten ist, alsdann wird die Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  oder  $\text{C}_3\text{H}_8$  erhalten. Selbstverständlich ist nach den obigen Ausführungen nur eine solche Verbindung möglich. Findet jedoch in dieser abermals Substitution statt, so können schon beim Austausche eines einzigen H durch ein anderes einwertiges Atom oder Radikal zwei isomere Verbindungen entstehen, je nachdem ein H aus einem der beiden  $\text{CH}_3$  ersetzt wird, oder ein H aus dem  $\text{CH}_2$ , z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  und  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$ .

Durch den Austausch von zwei Wasserstoffatomen in der Verbindung  $C_3H_8$  können sogar vier isomere Verbindungen gewonnen werden, wie aus den folgenden Formeln leicht erschen werden kann:

- 1)  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$ ; 2)  $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ ;  
 3)  $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ ; 4)  $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ .

Wir wollen jedoch die verschiedenen möglichen Isomeriefälle bei weiterem Ersatz der Wasserstoffatome nicht weiter verfolgen, sondern uns auf den Austausch von Wasserstoff durch das Radikal Methyl beschränken.

Ersetzt man in der Verbindung  $C_3H_8$  ein H durch  $CH_3$ , so kann ebenso wie bei dem Austausche durch irgend ein anderes Radikal der Ersatz bei einem der beiden in der Verbindung  $C_3H_8$  vorhandenen  $CH_3$ , oder des  $CH_2$ , geschehen, und es entsteht im ersten Falle die Verbindung  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , im zweiten dagegen  $CH_3 \cdot \overset{\overset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_3$ ,

beide  $C_4H_{10}$  zusammengesetzt. Im ersten Falle bilden die Kohlenstoffatome eine kettenförmig aneinander gebundene Reihe, im zweiten sind jedoch drei Kohlenstoffatome an das vierte gebunden.

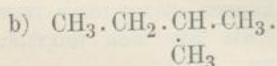
Diese beiden Verbindungen  $C_4H_{10}$  können auch aus der Verbindung  $CH_3 \cdot CH_3$  durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch  $2CH_3$  entstanden gedacht werden. Wird an jedem der beiden  $CH_3$  in der Verbindung  $CH_3 \cdot CH_3$  je ein Wasserstoffatom durch ein  $CH_3$  ausgetauscht, so erhalten wir die erstere Verbindung, werden dagegen  $2H$  an einem  $CH_3$  der Verbindung  $CH_3 \cdot CH_3$  gleichzeitig durch die beiden neu eintretenden  $CH_3$  ersetzt, so erhält man die zweite Verbindung, wie aus folgenden Formeln, in denen die zu ersetzenden H eingeklammert sind, erschen werden kann:  $(H)CH_2 \cdot CH_2(H)$  giebt  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  und  $CH_3 \cdot CH(H) \cdot CH_3$  giebt  $CH_3 \cdot \overset{\overset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_3$ .

Wenn wir in den so erhaltenen zwei Verbindungen  $C_4H_{10}$  abermals ein H durch das Radikal  $CH_3$  ersetzen, so erhalten wir aus der ersten Verbindung, nämlich  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , durch Austausch eines H in einem der beiden vorhandenen  $CH_3$  die Verbindung

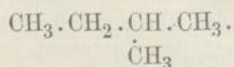
- a)  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ ,

durch Austausch eines H in einem der beiden vorhandenen

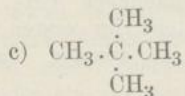
CH<sub>2</sub> die Verbindung



Aus der zweiten Verbindung, nämlich CH<sub>3</sub>·CH·CH<sub>3</sub> erhalten wir durch Austausch eines H der drei vorhandenen CH<sub>3</sub> durch das Radikal CH<sub>3</sub> die Verbindung



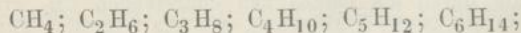
Wir sehen aber sofort, dass dieselbe identisch ist mit Verbindung b). Aber wir können noch das eine H des CH durch das Radikal CH<sub>3</sub> ersetzen und gelangen alsdann zu der Verbindung



alle C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> zusammengesetzt \*).

In diesem Falle haben wir also schon drei Isomere. Noch grösser wird die Zahl der isomeren lediglich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Verbindungen, der „Kohlenwasserstoffe“ sein, denen die Formel C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> zukommt, und es steigt dieselbe mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ungeheuer rasch, nach den Gesetzen der Permutation.

Wenn wir nun die einzelnen Glieder der bis jetzt betrachteten Kohlenwasserstoffe nebeneinander stellen:



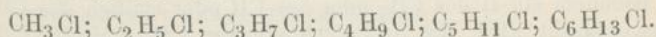
so erkennt man sofort, dass jedes folgende Glied sich von dem vorhergehenden durch ein Plus von CH<sub>2</sub> unterscheidet. Bezeichnen wir die Anzahl der Kohlenstoffatome mit *n*, wo *n*

1) Der Raumerparnis wegen sollen im folgenden die Anzahl der gegenseitigen Bindungen zwischen den Elementen so weit als möglich nicht durch Striche, sondern durch Punkte angezeigt werden. Also z. B. CH<sub>3</sub>·CH·CH<sub>3</sub>; CH<sub>2</sub>:CH·CH<sub>3</sub> (d. h. das zweite

Kohlenstoffatom ist an das erste mit zwei, an das dritte mit einer Affinität gebunden), oder CH:CH, CH:N, d. h. die beiden Kohlenstoffatome sind untereinander, ebenso das Stickstoffatom an das Kohlenstoffatom dreifach gebunden.

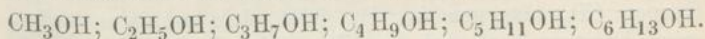
jede ganze Zahl von 1 an bedeutet, so ist die Anzahl der Wasserstoffatome  $2n + 2$ , also die erwähnte Reihe besitzt gemeinschaftlich die Formel  $C_n H_{2n+2}$ .

Selbstverständlich können in allen diesen Kohlenwasserstoffen die Wasserstoffatome nacheinander durch Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff etc. ebenso durch irgend welche Radikale wiederum ersetzt werden, und wir erhalten alsdann stets eine grosse Zahl isomerer Verbindungen. Ersetzen wir beispielsweise in den eben erwähnten sechs Kohlenwasserstoffen ohne Rücksicht auf die Zahl der möglichen Isomeren je ein Wasserstoffatom durch ein Chloratom, so erhalten wir die Verbindungen



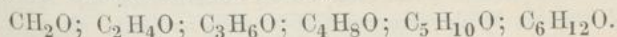
Auch in diesen Verbindungen unterscheidet sich jedes folgende Glied von dem vorhergehenden durch ein Plus von  $CH_2$ , und wenn wir wiederum die Anzahl der Kohlenstoffatome allgemein mit  $n$  bezeichnen, so ist die Anzahl der Wasserstoffatome  $2n + 1$ , die erwähnten Chloride haben die gemeinschaftliche Formel  $C_n H_{2n+1} Cl$ .

In gleicher Weise erhalten wir durch Austausch je eines Wasserstoffatoms durch je ein OH aus den obigen sechs Kohlenwasserstoffen folgende Verbindungen:



Diesen Verbindungen kommt, da sie sich in gleicher Weise wie die Chloride voneinander unterscheiden, die allgemeine Formel  $C_n H_{2n+1} OH$  zu.

Wenn dagegen je zwei Wasserstoffatome in den sechs Kohlenwasserstoffen etwa durch ein Sauerstoffatom vertreten sind, so würden die Verbindungen entstehen:

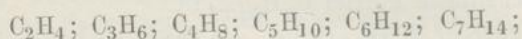


Auch diese Verbindungen besitzen eine gemeinschaftliche Formel, nämlich  $C_n H_{2n} O$ . Wir können demnach allen Verbindungen, welche aus voneinander um je ein  $CH_2$  sich unterscheidenden Kohlenwasserstoffen durch Eintritt derselben Elemente oder Radikale für dieselbe Anzahl von Wasserstoffatomen entstehen, eine gemeinschaftliche, leicht zu ermittelnde, allgemeine Formel geben. Dadurch gewinnen wir einen bequemen Anhalt, um die Zusammensetzung eines jeden Gliedes

grosser Körperklassen mit Leichtigkeit im Gedächtnisse zu behalten.

Auf Seite 9 haben wir gesehen, dass zwei Wasserstoffatome der einfachsten Kohlenstoffverbindung  $\text{CH}_4$  auch durch das zweiwertige Radikal  $\text{CH}_2$  ersetzt und die Verbindung  $\text{CH}_2 : \text{CH}_2$  erhalten werden kann. Auch in dieser Verbindung können die Wasserstoffatome wiederum durch Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel etc. etc. ausgetauscht werden. Wir wollen jedoch hier nur diejenige Verbindung in Betracht ziehen, welche durch Ersatz eines H durch  $\text{CH}_3$  entsteht:  $\text{CH}_2 : \text{CH}(\text{H})$  giebt  $\text{CH}_2 : \text{CH}.\text{CH}_3$ . In dieser neuen Verbindung lässt sich abermals ein H durch  $\text{CH}_3$  ersetzen, und wir erhalten, je nachdem ein H des  $\text{CH}_2$  oder des CH oder endlich des  $\text{CH}_3$  ausgetauscht wird, die drei Verbindungen  $\text{CH}_3.\text{CH} : \text{CH}.\text{CH}_3$  oder  $\text{CH}_2 : \text{C}.\text{CH}_3$  oder endlich  $\text{CH}_2 : \text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_3$ , alle drei

$\overset{\text{CH}_3}{\text{C}_4\text{H}_8}$  zusammengesetzt. So könnten wir fortfahren und, abgesehen von den vielen möglichen Isomeriefällen bei den höher zusammengesetzten Gliedern, die Reihe erhalten:



Verbindungen also, denen die allgemeine Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  zukommt, wobei  $n$  jede ganze Zahl von 2 an sein kann. Ein Körper  $\text{CH}_2$  dagegen ist bis jetzt nicht erhalten worden, seine Existenz auch bei der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs nicht sehr wahrscheinlich. In allen diesen Verbindungen  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  sind stets je zwei Kohlenstoffatome mit je zwei Affinitäten aneinander gebunden.

Sind zwei Kohlenstoffatome mit je drei Affinitäten aneinander gebunden, so resultiert der Körper  $\text{CH}\equiv\text{CH} = \text{C}_2\text{H}_2$  (S. 9). Aus diesem leitet sich durch Substitution des Radikals  $\text{CH}_2$  für ein H der Körper  $\text{CH}\equiv\text{C}.\text{CH}_3 = \text{C}_3\text{H}_4$  ab u. s. f., so dass auch hier eine Reihe von Kohlenwasserstoffen aufgebaut werden kann:  $\text{C}_2\text{H}_2; \text{C}_3\text{H}_4; \text{C}_4\text{H}_6$  etc. oder mit der allgemeinen Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ .

Der kleinste Wert von  $n$  ist wiederum 2.

Solche Reihen nun, die sich voneinander ableiten lassen durch Austausch je eines H gegen ein  $\text{CH}_3$ , heissen **homologe Reihen**;  $\text{CH}_4; \text{C}_2\text{H}_6; \text{C}_3\text{H}_8; \text{C}_4\text{H}_{10}$  oder  $\text{CH}_3\text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}, \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}, \text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  oder  $\text{CH}_3(\text{OH}), \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH}), \text{C}_3\text{H}_7(\text{OH})$ ,



$C_4H_9$  (OH) bilden eine „homologe“ Reihe; ebenso  $C_2H_4$ ;  $C_3H_6$ ;  $C_4H_8$ ; endlich  $C_2H_2$ ,  $C_3H_4$ ,  $C_4H_6$ .

Alle Kohlenwasserstoffe, denen die allgemeinen Formeln  $C_nH_{2n}$ ,  $C_nH_{2n-2}$  etc. zukommen, können in Verbindungen von der Formel  $C_nH_{2n+2}$  übergeführt werden, d. h. es kann durch Einfügung von Wasserstoff die doppelte und dreifache Bindung der Kohlenstoffe bis zur einfachen losgelöst werden. Weil also jene Kohlenwasserstoffe Wasserstoff noch aufzunehmen fähig sind, hat man sie ungesättigte Kohlenwasserstoffe genannt, im Gegensatz zu denen der Reihe  $C_nH_{2n+2}$ , welche das Vermögen, Wasserstoff aufzunehmen, nicht besitzen und gesättigte Kohlenwasserstoffe oder auch Grenzkohlenwasserstoffe heissen.

$C_2H_4 = CH_2 : CH_2$  kann noch zwei Atome Wasserstoff aufnehmen und sich in die Verbindung  $C_2H_6 = CH_3 \cdot CH_3$  umwandeln. Ebenso kann  $C_2H_2 = CH = CH$  noch vier Atome Wasserstoff aufnehmen, um in die Verbindung  $C_2H_6 = CH_3 \cdot CH_3$  überzugehen.

Es ist leicht verständlich, dass Verbindungen, welche sich lediglich durch Ersatz von Wasserstoff durch Methyl ( $CH_3$ ) unterscheiden, im übrigen aber gleich zusammengesetzt und gleich konstituiert sind, im wesentlichen auch gleiche Eigenschaften besitzen. So werden z. B. die Kohlenwasserstoffe  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_5H_{12}$  etc. etc. untereinander grosse Aehnlichkeit besitzen, gemeinsame Eigenschaften haben; ebenso die Chlorverbindungen  $CH_3Cl$ ,  $C_2H_5Cl$ ,  $C_3H_7Cl$ ,  $C_4H_9Cl$  oder die Hydroxyverbindungen  $CH_3(OH)$ ,  $C_2H_5(OH)$ ,  $C_3H_7(OH)$ ,  $C_4H_9(OH)$  u. s. w. Wir finden also unter den so überaus zahlreichen organischen Verbindungen grosse Verbindungsklassen, bei denen die wesentlichsten Eigenschaften als Klasseneigenschaften allen Gliedern gemeinsam sind, wodurch die Uebersicht über die Unzahl der bisher dargestellten und der nach der Theorie als darstellbar angenommenen Verbindungen in hohem Masse erleichtert wird. Es sind deshalb im folgenden die organischen Verbindungen nach Klassen geordnet worden.