

#### VIERTER ABSCHNITT.

### ORGANISCHE CHEMIE.

VON O. WALLACH.

Die in beispiellos schneller Entwicklung gezeitigten Errungenschaften von Physik und Chemie, namentlich in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts, haben der äußeren Kultur unserer Zeit nach manchen Richtungen ein ganz eigenes Gepräge gegeben. Diese Entwicklung hat neue Kulturwerte geschaffen, welche die Gewohnheiten der Menschen beeinflussen, sie hat früher nicht gekannte Lebensbedürfnisse geweckt, auf deren Befriedigung heute kein Kulturvolk mehr verzichten mag, sie hat vor allen Dingen in ungeahnter Weise die Wechselbeziehungen aller Völker der Erde erleichtert und damit vervielfältigt.

Auch die wunderbare Entfaltung der organischen Chemie während dieser Epoche hat an jenen Umwälzungen einen erheblichen, obgleich vielleicht weniger unmittelbar in die Augen springenden Anteil.

Was der organischen Chemie die große allgemeine Bedeutung unter den naturwissenschaftlichen Fächern verschafft, ist der bestimmende Einfluß, den ihre Entwicklung auf die theoretischen Vorstellungen ausgeübt hat, die wir bezüglich der inneren Konstitution der Materie gewonnen haben. Der größte Fortschritt, der in dieser Hinsicht überhaupt seit der Konzeption der atomistischen Auffassung der Materie durch die alten Philosophen von der Wissenschaft erreicht wurde, basiert wesentlich mit auf den Errungenschaften der organischen Chemie.

Indem man ein scharf umschriebenes Bild sowohl von der Art der Verknüpfung der Atome in den Kohlenstoffverbindungen gewann, als auch von ihrer gegenseitigen Lagerung im Raum, empfing gleichzeitig die experimentelle Forschung einen starken Impuls. Es begann eine schöpferische Tätigkeit, welche zur Darstellung einer unbegrenzten Reihe neuer Substanzarten den Weg bahnte. Dabei zeigte sich, daß das in der theoretischen Vorstellung gewonnene Bild vom Bau der organischen Verbindungen der Wirklichkeit so sehr entspricht, daß die kühnsten Entwürfe zum Hervorbringen komplizierter Atomkombinationen sich schon haben realisieren lassen.

Diese Erfolge erscheinen um so bedeutsamer, wenn man berücksichtigt, daß die organische Chemie den bei weitem jüngsten Zweig der Chemie überhaupt vorstellt.

Wohl definierte organische Stoffe kennt man allerdings seit ältester Zeit. Kenntnis organischer Verbindungen in alter Zeit. Bereits der Beobachtung der Naturvölker mußte es sich aufdrängen, daß in den Naturprodukten sich vielfach eigenartige Stoffe von ausgeprägtem Charakter

finden. Die zucker-, stärke-, fett-, eiweißhaltigen Nahrungsmittel mußten ihre verschiedenen Merkmale offenbaren, die stark (z. B. sauer oder bitter) schmeckenden organischen Pflanzenstoffe konnten ebensowenig der Aufmerksamkeit entgehen, wie die auffallend riechenden Substanzen, die man heute unter dem Sammelnamen der ätherischen Öle zusammenfaßt. So sind denn sehr frühzeitig wichtige organische Stoffe aus Naturprodukten isoliert worden, z. B. der Traubenzucker aus dem Honig und den Trauben, ebenso die Stärke aus Pflanzen. Als Produkt der natürlichen Gärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten lernte man den Alkohol sich nutzbar machen, ebenso den Essig als Umwandlungsprodukt des Alkohols. Die Essigsäure ist seit undenklichen Zeiten bekannt, ebenso wie die Kenntnis von Kampfer, von Terpentin, Benzoesäure und vielen anderen organischen Verbindungen wohl in prähistorische Zeiten zurückverlegt werden darf.

Mit diesen Stoffen wußte man sich aber im Anbeginn nicht anders abzufinden, als daß man die Verschiedenheit der von der organischen und der unorganischen Natur produzierten Substanzen betonte. Auch zu der Zeit als die Chemie aus dem Stadium der Empirie sich herauszuheben und eine Wissenschaft zu werden begann, wurde es zunächst nicht viel anders. Stahl (1660—1734), der Urheber der ersten chemischen Theorie (der Phlogistontheorie), definierte: in den mineralischen chemischen Substanzen herrsche das erdige, in den vegetabilischen und animalischen das brennbare Prinzip (Phlogiston) vor.

Die richtige Erkenntnis, wodurch die Eigenart der organischen Substanzen bedingt wird, brachte erst die mit Lavoisier anbrechende Epoche der analytischen Chemie. Sobald man deren Methoden auf die organischen Stoffe anzuwenden lernte, erkannte man, daß es die Anwesenheit des Elements Kohlenstoff ist, die ihnen ihr besonderes Gepräge verleiht, u. a. ihre Fähigkeit leicht zu „verbrennen“. In der Folge durfte daher die organische Chemie auch als Chemie der Kohlenstoffverbindungen bezeichnet werden.

Bestandteile der  
organischen  
Stoffe.

Die Ermittlung der genauen Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen hatte weiter zur Voraussetzung, daß zuverlässige qualitative und quantitative Methoden zur Bestimmung der in den organischen Stoffen sich findenden Bestandteile zu Gebote standen. Lavoisier hat hier, wie auf so vielen anderen Gebieten der Chemie, Bahnbrechendes geleistet. Neben Kohlenstoff wiesen die jener Zeit überhaupt nur bekannten, natürlichen, spezifisch organischen Verbindungen ausnahmslos Gehalt an Wasserstoff auf, die Mehrzahl außerdem Sauerstoff, viele Stickstoff. Andere Elemente (wie Schwefel, Phosphor) fanden sich verhältnismäßig selten in organischen Naturprodukten vor. Erst die spätere synthetische Chemie hat den Beweis geführt, daß fast alle Elemente befähigt sind, in Kohlenstoffverbindungen einzutreten. Die Aufgabe war also, Methoden zu erfinden, um zunächst die wichtigsten und für die organischen Stoffe charakteristischen Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff nicht nur qualitativ

nachweisen, sondern auch quantitativ bestimmen zu können. Lavoisier Quantitative Analyse. versuchte als erster für Kohlenstoff und Wasserstoff diese Aufgabe durch Anwendung folgenden Prinzips zu lösen. Er führte seine Analysen (1784—1789) so aus, daß die gewogene Substanzmenge in einem gegebenen Volum reinen Sauerstoffgases verbrannt und dann das Volum der entstandenen Kohlensäure bestimmt wurde. Die Volumina wurden in Gewicht umgerechnet. Den Wasserstoffgehalt konnte man dann in der Weise durch Rechnung finden, daß das Gewicht der verbrannten Substanz plus dem Gewicht des verbrauchten Sauerstoffes und abzüglich des Gewichtes der entstandenen Kohlensäure das Gewicht des bei der Verbrennung entstandenen Wassers ergeben mußte. Diese Methode war experimentell schwierig zu handhaben, überhaupt nur für leicht verbrennliche Substanzen benutzbar und ungenau, selbst in den Händen des genialen Erfinders. Nichtsdestoweniger hat sie wichtige Dienste geleistet, bis 1810 Gay Lussac und Thénard ein anderes Prinzip der Analyse zur Geltung brachten, das Lavoisier schon vorgeschwebt und das auch Berzelius bereits praktisch erprobt hatte, nämlich das, die Verbrennung der organischen Stoffe nicht durch freien Sauerstoff zu bewirken, sondern durch leicht Sauerstoff abgebende, sauerstoffhaltige Substanzen. Als solche kamen Metalloxyde (Quecksilberoxyd, Mennige) in Betracht und Kaliumchlorat. Gay Lussac und Thénard mischten die gewogene zu verbrennende Substanz mit Kaliumchlorat und ließen das in Pillenform gebrachte Gemisch in eine aufrecht stehende, unten erhitzte Glasröhre fallen, die oben mit einem geeigneten zum Auffangen der Verbrennungsprodukte bestimmten Verschuß versehen war. In der Röhre vollzog sich die Verbrennung explosionsartig. Um letzteres zu vermeiden, mischte Berzelius das Chlorat mit Kochsalz und führte die Verbrennung in horizontal liegender Röhre aus. Er kam außerdem zu dem Fortschritt, die Menge des bei der Verbrennung des Wasserstoffs entstandenen Wassers nicht wie Lavoisier indirekt, sondern direkt dadurch zu bestimmen, daß die Gewichtszunahme eines mit Calciumchlorid (als Wasser bindendem Mittel) gefüllten Rohres ermittelt wurde, in dem die Absorption des Wassers sich vollzog. Trotz dieser Verbesserungen blieb die Analyse organischer Substanzen eine sehr schwierige, zeitraubende und dabei nicht besonders zuverlässige Operation, deren mehr oder weniger gutes Gelingen von der Geschicklichkeit des jeweiligen Experimentators in hohem Grade abhängig war. So konnte man, als der erste Fall von Isomerie (vgl. S. 35 u. S. 208) bei den chemischen Untersuchungen der Kohlenstoffverbindungen in die Erscheinung trat, heftig darüber streiten, ob die Ermittlung gleicher Zusammensetzung für zwei ganz verschiedene Substanzen sich nicht einfach auf einen Analysenirrtum zurückführen lasse.

Es ist Liebig's Verdienst, die Technik der Analyse organischer Verbindungen so vervollkommnet und dabei in so einfache Form gebracht zu haben, daß sie sichere Resultate gibt und doch leicht von jedem Chemiker gehandhabt werden kann. Erst dieser Erfolg hat es ermöglicht, daß die wissenschaftlichen Untersuchungen organischer Substanzen schnelle und sichere Fortschritte machen konnten.

Liebig verbrannte die gewogene Substanz in einem mit Kupferoxyd (als Sauerstoffüberträger) gefüllten Rohr, dem zur Aufnahme der Verbrennungsprodukte, Kohlensäure und Wasser, ein gewogener mit Calciumchlorid gefüllter, und daran schließend ein mit Kalilauge gefüllter Apparat vorgelegt wurde. Ein Luft- oder Sauerstoffstrom wurde zum Schluß der Operation durch die Röhre geleitet, um die Verbrennung zu vervollständigen und die Verbrennungsgase aus der Röhre quantitativ den vorgeschalteten Absorptionsgefäßen zuzuführen.

An der Ausführung der analytischen Methoden zur Stickstoffbestimmung haben sich außer Liebig namentlich Bunsen und Dumas beteiligt, soweit es sich um die quantitative Abscheidung des Elementes als solchen handelte, während Will und Varrentrap zeigten, daß man in vielen Fällen den Stickstoffgehalt der Substanzen dadurch bestimmen kann, daß man sie mit Alkali (Natronkalk) erhitzt. Dabei geht der Stickstoff in Ammoniak über, für dessen quantitative Bestimmung mehrere Methoden zu Gebote stehen.

Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff, nach der Liebigschen Methode, der sog. „Verbrennungs- oder Elementaranalyse“, hat im Lauf der Zeit kleine Variationen erfahren, ohne daß das zugrundeliegende Prinzip hat verlassen werden müssen. Die Anwendung von Platin als Sauerstoffüberträger, wie sie von Kopffer und von Dennstedt ausgebildet ist, bietet in mancher Beziehung Vorteile, hat das alte Liebigsche Verfahren aber bis jetzt nicht zu verdrängen vermocht. Ähnlich kann man von neueren Methoden der Stickstoffbestimmung, wie von der nach Kjeldahl, welche auf der Überführbarkeit des Stickstoffs organischer Substanzen in Ammoniak durch konzentrierte Schwefelsäure bei höherer Temperatur beruht, nicht sagen, daß sie eine so fundamentale Förderung des analytischen Könnens bedeuten, wie die durch Liebig geschaffenen Verbesserungen. Was der organischen Chemie allerdings bis heute noch mangelt, ist eine einigermaßen leicht ausführbare direkte Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Verbindungen, dessen Menge, nach quantitativer Bestimmung der anderen Elemente, nur durch Feststellung des vorhandenen Defizits erschlossen wird.

Bestimmung der  
Molekulargröße.

Die Anwendung der angedeuteten Methoden zur Analyse organischer Stoffe gibt Auskunft über den Prozentgehalt, in welchem sie die einzelnen Bestandteile enthalten, nicht aber über die Molekulargröße, d. h. über die Anzahl der Atome, welche die Verbindung umfaßt. Das Acetylen  $C_2H_2$  hat dieselbe Zusammensetzung wie das Benzol  $C_6H_6$ , d. h. die Verbindungen stehen im Verhältnis der Polymerie. Das kann aber auf Grund der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung natürlich nicht gefunden werden. Ebensowenig gestattet die Analyse der Essigsäure einen Schluß darauf, ob der Säure die Formel  $CH_2O$  oder  $C_2H_4O_2$  oder  $C_3H_6O_3$  usw. zugeschrieben werden muß.

Um zur Aufstellung einer richtigen Formel für eine organische Verbindung zu gelangen, genügte es also nicht, im Besitz guter analytischer Methoden für Bestimmung der einzelnen Elemente zu sein, aus denen sie sich aufbaut. Es mußte vielmehr auch die Methodik zur Bestimmung der Molekulargrößen ausgebildet werden. Von den verschiedenen diesem Zweck dienenden Verfahren

hat keines die Entwicklung der organischen Chemie so sehr gefördert als das, die Molekulargröße durch Bestimmung des spezifischen Gewichts der Dämpfe einer Substanz zu ermitteln. Die Anwendung dieses Verfahrens hatte zur Voraussetzung, daß die Richtigkeit der von Avogadro im Jahre 1811 zuerst aufgestellten Hypothese erkannt wurde, welche aussagt, daß in gleichen Räumen von Gasen (bei gleichem Druck und gleicher Temperatur) gleich viel Moleküle enthalten sind (vgl. S. 36). Cannizzaro hat das Verdienst, ein Vorfechter für die Anerkennung der Avogadroschen Regel seitens der Chemiker gewesen zu sein. Gerade die organische Chemie konnte aus der Anwendung jenes Prinzips ganz besonders großen Vorteil ziehen, weil eine so große Anzahl Kohlenstoffverbindungen bei relativ niedriger Temperatur unzersetzt flüchtig ist. So wurden den Chemikern die Gas- und Dampfdichtebestimmungen ein wesentliches Hilfsmittel zur Feststellung der chemischen Formel einer organischen Substanz.

Praktisch standen anfangs zwei experimentelle Methoden zu Gebote, die von Gay Lussac und die von Dumas herrührende. Gay Lussac geht von einer gewogenen Menge Substanz aus und bestimmt das Volum, welches sie nach der Vergasung einnimmt. Dumas benutzt ein Gefäß von bekanntem Volum und bestimmt das Gewicht der Dämpfe der Substanz, welche dies Volum ausfüllen. Beide Methoden haben später Verbesserungen erfahren, die ihre Anwendbarkeit erhöhten und bequemer machten.

A. W. Hofmann verbesserte die Gay Lussacsche Methode, indem er die Vergasung der Substanzen nicht bei gewöhnlichem Druck, sondern in der Barometerleere vornahm, wodurch die Vergasung erheblich erleichtert wird. Victor Meyer änderte das Prinzip für die Laboratoriumspraxis dahin ab, daß er nicht direkt das Volum des vergasteten Stoffes zur Messung brachte, sondern das Volum der durch die Substanzvergasung verdrängten Luft.

Diese Methoden, welche, wie gesagt, die größten Dienste geleistet haben, um die richtige Molekularformel zu ermitteln, haben in der Neuzeit eine weitere wichtige Ergänzung in den Methoden der Molekulargewichtsbestimmung gefunden, welche auf dem Prinzip der Bestimmung der Schmelzpunktserniedrigung und dem der Siedepunktserhöhung beruhen. Eine Besprechung dieser Methoden, welche man an anderer Stelle dieses Werkes finden wird, würde hier zu weit führen. Es muß genügen zu erwähnen, daß diese Methoden es erlauben, die Molekulargröße auch solcher Körper festzulegen, welche nicht unzersetzt flüchtig sind, sofern sie sich nur in geeigneten Lösungsmitteln in kleiner Menge auflösbar erweisen.

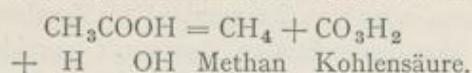
So sind in der Spanne des letzten Jahrhunderts nach und nach alle Bedingungen vollständig erfüllt worden, um die Aufstellung einer zuverlässigen Bruttoformel (der sog. empirischen Formel) einer organischen Verbindung zu ermöglichen, und es ist nun zu erörtern, wie man dazu gelangt ist allmählich einen Einblick in den innern Bau der organischen Moleküle zu erhalten, und schließlich für organische Verbindungen eine sog. rationale Konstitutionsformel aufzustellen.

Erste Einblicke  
in den inneren  
Bau der Kohlen-  
stoffverbindungen.

Den ersten Einblick in den Bau der Kohlenstoffverbindungen erhielt man in einer Weise, die man in gewissem Sinne auch als älteste analytische Methode bezeichnen kann. Man brachte die Substanzen durch Erhitzen auf hohe Temperatur zum Zerfall (zur Dissoziation, wie wir heute sagen) und schloß aus den gewonnenen Produkten der „trockenen Destillation“ auf die Natur des Ausgangsstoffes. Das ursprünglich rohe und systemlose Verfahren wurde in der Folge erheblich verfeinert und führte zu einer Methodik des planmäßigen Abbaus. D. h. durch die schrittweise Zerlegung eines Moleküls in einfachere Komplexe suchte man sich über den Zusammenhang seiner Bestandteile zu unterrichten. Der Fortschritt der Untersuchungsmethode läßt sich durch ein wohl auch sonst schon gebrauchtes Bild ziemlich zutreffend erläutern. Wenn man von dem Situationsplan und der Einrichtung eines weitläufigen Gebäudes ein Bild erhalten will, wird das nur in höchst unvollkommenem Maße gelingen, wenn man das Gebäude durch Anwendung roher Gewalt zum Zusammenbruch bringt und dann aus den Trümmern Schlüsse auf den ursprünglichen Zusammenhang des Baues zu ziehen sucht. Man wird aber zu sicherem Ziele gelangen, wenn man vom Dach beginnend schrittweise das Gebäude abträgt und sich so in alle Einzelheiten der Einrichtung vom Dach bis zu den Fundamenten einen Einblick verschafft. Die Entwicklung dieser Methodik des Abbaus organischer Verbindungen und der Feststellung der — wenn man, um im Bild zu bleiben, so sagen darf — eigenartigen „Einrichtungen“ eines Moleküls hat im Lauf der Zeit einen so hohen Grad von Vervollkommnung erreicht, daß die diesbezüglichen Untersuchungen mit ähnlicher Sicherheit gehandhabt werden können, wie etwa der analytische Gang zur Auffindung der Elemente in einer unorganischen Substanz. Damit ist die Kenntnis der Natur der organischen Verbindungen mächtig gefördert. Davon, daß dem Abbau der künstliche Wiederaufbau (die „Synthese“ der Verbindungen aus den gewonnenen Bruchstücken) zur Seite getreten ist, und von der besonderen Bedeutung dieser Tatsache wird nachher die Rede sein. Zunächst mag auf die Konsequenzen, die man aus den Arbeiten über die chemischen Metamorphosen und speziell den Abbau organischer Verbindungen ziehen kann, hingewiesen werden.

Als einfaches und leicht verständliches Beispiel dafür, wie sich die chemischen Schlußfolgerungen bezüglich des Baues einer Verbindung gestalten, mag das der Essigsäure herangezogen werden. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung führen zu der Formel  $C_2H_4O_2$ ; d. h. die Essigsäure enthält 2 Kohlenstoff-, 2 Sauerstoff- und 4 Wasserstoffatome. Aus einer großen Reihe chemischer Umsetzungen, denen man die Essigsäure unterwerfen kann, folgt, daß in der Essigsäure ein Sauerstoff- und ein Wasserstoffatom in derselben Weise verknüpft enthalten sind, wie im Wasser, daß sie also die OH- (Hydroxyl-) Gruppe enthält. Diese Gruppe läßt sich z. B. (mit Hilfe von Chlorphosphor) gegen Chlor austauschen, man kommt dann zum Essigsäurechlorid  $C_2H_3OCl$ , das in Berührung mit Wasser unter Salzsäureentbindung wieder zu Essigsäure wird:  $C_2H_3OCl + H_2O = C_2H_3O.OH + HCl$ . Diese Reaktionsfolge beweist, daß die Essigsäure Hydroxyl enthält. Auf der anderen Seite zerfällt,

wie in einer für die Geschichte der organischen Chemie wichtigen Arbeit Kolbe gezeigt hat, die Essigsäure (bzw. deren Salze) unter Wasseraufnahme (hydrolytisch) leicht in Kohlensäure und Grubengas (Methan), woraus hervorgeht, daß die Säure sich aus den Bestandteilen des Methans und der Kohlensäure aufbaut, was in der Formel  $\text{CH}_3\text{COOH}$  zum Ausdruck kommt, während der zuletzt angeführte Vorgang sich durch die Symbole klarlegen läßt:



So hat man eine Vorstellung vom Bau (der Konstitution) der Essigsäure gewonnen und zugleich auch davon, daß die H-Atome in ihrem Molekül in verschiedener Art verknüpft sind, nämlich z. T. mit O (wie im Wasser), z. T. mit C (wie im Kohlenwasserstoff).

Nun zeigt sich, daß alle einfachen organischen Säuren in bezug auf ihr Zerfallen beim Abbau sich genau wie Essigsäure verhalten, d. h. sie lassen sich in Kohlensäure und einen um ein Kohlenstoffatom ärmeren Kohlenwasserstoff spalten, woraus man zu schließen hat: die organischen Säuren setzen sich aus einer Kohlenwasserstoff- plus einer Kohlensäuregruppe zusammen. Ganz sicher begründet erscheint dem Chemiker eine so auf analytischem Wege gewonnene Anschauung aber, wie schon bemerkt, immer erst dann, wenn eine synthetische Methode gefunden ist, die den Aufbau einer Verbindung aus den gewonnenen Spaltungsstücken ermöglicht.

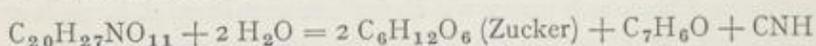
Es leuchtet ein, daß bei einfachen, d. h. nur wenige Kohlenstoff- und andere Atome enthaltenden Verbindungen die Ermittlung, welcher Art ihre Verbindungsbestandteile sind, eine verhältnismäßig einfache Aufgabe sein kann, daß aber bei kompliziert zusammengesetzten Molekülen die Schlüsse, welche man aus den gewonnenen Abbauprodukten auf deren ursprünglichen Zusammenhang zu ziehen vermag, zu weniger eindeutigen Resultaten werden führen können, wie es in dem angeführten einfachen Schulbeispiel hinsichtlich des Baues der Essigsäure der Fall ist. Daher kommt es, daß, wenn man auch über den inneren Bau einer bedeutenden Anzahl natürlich vorkommender organischer Verbindungen, wie z. B. den der Zuckerarten, der Fette, des Alizarin-, des Indigofarbstoffes und vieler anderer, sich eine ganz klare Vorstellung hat machen können, die dann stets den in die Augen fallenden Erfolg der künstlichen Darstellung dieser Stoffe im Gefolge hatte, es doch immer noch wichtige organische Produkte gibt, die, trotz aller darauf verwandter Mühe, ihr inneres Gefüge dem Blick des Chemikers noch nicht ausreichend enthüllt haben. Zu diesen gehören z. B. eine Reihe von Pflanzenbasen und die besonders kompliziert zusammengesetzten Repräsentanten der zahlreichen Protein- oder Eiweißstoffe.

Welche einfachen Verbindungsgruppen eine Substanz enthält, läßt sich durch die Methodik der Umformung (Metamorphose) verhältnismäßig sehr leicht feststellen, nachdem an zahlreichen Beispielen das Verhalten einer Verbindungsgruppe, wie z. B. der Wasser-, der Schwefelwasserstoff-, der Ammoniak-, der Kohlensäuregruppe, einmal sichergestellt ist.

Systematische Methoden, um den Zusammenhang der Bestandteile eines Moleküls zu ermitteln.

• Um den näheren Zusammenhang der einzelnen Bestandteile im Molekül zu ermitteln, dienen eben die verschiedenen Methoden des Abbaues.

Unter diesen spielen die folgenden eine besonders wichtige Rolle. Zunächst die Methode der Spaltung eines Moleküls in einfachere Bestandteile unter Wasseraufnahme (Methode der Hydrolyse oder hydrolytische Spaltung). Z. B. zerfallen viele, verbreitet in Pflanzen vorkommende Stoffe (u. a. bei Gegenwart verdünnter Säuren oder von Fermenten) in Traubenzucker und einen anderen Bestandteil. Von diesen Stoffen, den sog. Glycosiden, muß also angenommen werden, daß sie alle in ihrem Molekül Zucker als Bestandteil enthalten. So hat man sich schon frühzeitig (Liebig und Wöhler 1832) von dem Bau eines der bekanntesten Glycoside, dem in den bitteren Mandeln enthaltenen Amygdalin, Rechenschaft zu geben vermocht. Dieser weiße, geruchlose Stoff von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{27}NO_{11}$  zerfällt unter Wasseraufnahme glatt in 2 Mol. Zucker, Bittermandelöl und Blausäure:



damit war seine Natur klargestellt.

Ähnlich hat man die Natur der Fette erschlossen, für die Chevreul in einer wichtigen Untersuchung feststellte, daß sie sich unter Wasseraufnahme in Glycerin und Fettsäuren (Buttersäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure usw.) spalten lassen, wodurch ihr Bau als sogenannte Ester des Glycerins klargestellt war.

Ein weiteres einfaches Beispiel dafür, wie die Hydrolyse einen Einblick in die Natur einer Verbindung zu gewinnen gestattet, ist der Zerfall des Harnstoffes (dieses wichtigen im Harn enthaltenen Stoffwechselproduktes) unter Wasseraufnahme in Kohlendioxyd und Ammoniak. Dieser Prozeß, der in der chemischen Gleichung  $CO N_2 H_4$  (Harnstoff)  $+ H_2O = CO_2 + 2 NH_3$  zum Ausdruck kommt, macht es deutlich, daß der Harnstoff aus den beiden Komponenten Kohlensäure und Ammoniak sich aufbaut, was durch seine Synthese aus diesen Komponenten leicht als richtig bestätigt werden kann.

Davon, daß der Zerfall bei höherer Temperatur (Dissoziation) eventuell darüber aufzuklären vermag, welche näheren Bestandteile ein Stoff enthält, war schon die Rede. Neben dem Beispiel der Essigsäure mag noch angeführt werden das Entstehen von Anilin aus Indigo.

Um den näheren Zusammenhalt der Kohlenstoffatome im Molekül zu ermitteln, hat sich als von viel sicherer und besserer Anwendbarkeit als der Zerfall bei hoher Temperatur die Methodik der Spaltung der Moleküle durch gemäßigte Oxydation (der oxydative Abbau) erwiesen, namentlich nachdem die Gesetzmäßigkeiten erkannt waren, nach denen die Abspaltung kohlenstoffhaltiger Gruppen aus einer organischen Verbindung unter dem Einfluß bestimmter Oxydationsmittel (wie Chromsäure und Kaliumpermanganat) erfolgt. So ist die Anwendung der Oxydationsmethode nicht nur ein Mittel geworden, um z. B. die verschiedenen Arten von Alkoholen leicht und sicher zu unterscheiden, weil unter dem Einfluß des oxydierenden Agens, je

nach der Natur des Alkohols, Umwandlungsprodukte von ganz verschiedenen Eigenschaften entstehen, sondern das Studium der Oxydationsprodukte einer Substanz ist auch gerade deshalb besonders geeignet, um über den Bau des Moleküls Auskunft zu erhalten, weil ein schrittweiser Abbau kohlenstoffreicher Verbindungen zu kohlenstoffärmeren ermöglicht und damit das Gefüge des Moleküls in erst erörtertem Sinn klargelegt wird.

Das Studium, teils der Umformungen (Metamorphosen) eines Moleküls bei gleichbleibendem Kohlenstoffgehalt, teils die Ermittlung, welche Spaltungsstücke von geringerem Kohlenstoffgehalt eine Verbindung unter geeigneten Bedingungen zu liefern vermag, haben zu der Feststellung geführt, daß man die organischen Verbindungen in Gruppen einteilen kann, welche Substanzen von analogem Verhalten umfassen, und daß es eben die Anwesenheit gewisser (unorganischer oder organischer) Verbindungsgruppen ist, welche einer Substanz ganz bestimmte Eigenschaften erteilt.

Gruppeneinteilung der organischen Verbindungen.

Zum Beispiel: Eine Kohlenstoffverbindung, welche die Kohlensäuregruppe enthält, besitzt die Eigenschaften einer Säure, und man gelangte zu der schon erwähnten experimentell bestätigten Schlußfolgerung: alle organischen Säuren (wie Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Benzoesäure) enthalten die Kohlensäure-(Carboxyl- =  $\text{CO}_2\text{H}$ ) Gruppe. Verhält sich eine vorliegende Substanz, für die durch die Analyse die Anwesenheit von mindestens 2 Sauerstoffatomen erschlossen ist, wie eine echte Säure, so darf man daher nach Analogie schließen: ihr Molekül enthält die Gruppe  $\text{COOH}$  (Carboxyl), ohne daß es im Einzelfall immer nötig wäre, sich durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$  von neuem von der Gültigkeit der einmal ermittelten Gesetzmäßigkeit zu überzeugen. Weiter:

Eine organische Verbindung, welche die Wassergruppe ( $\text{OH} = \text{Hydroxyl}$ ) in sich schließt, bekommt durch die Anwesenheit dieses Verbindungsbestandteils den Charakter eines Alkohols, wie solche im Holzgeist (Methylalkohol  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) und im Weingeist (Spiritus, Äthylalkohol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) als den einfachsten Repräsentanten vorliegen. Zeigt also ein Körper, dessen Natur zu ermitteln ist, das allgemeine Verhalten eines Alkohols, so ist zu schließen: er enthält Hydroxyl ( $\text{OH}$ ). Entsprechendes gilt für die organischen Basen (Amine), deren Charakter durch das Vorhandensein einer aus dem Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) stammenden Gruppe ( $\text{NH}_2 = \text{Amid}$  (Amin),  $\text{NH} = \text{Imin}$ ) bedingt wird und aus denen sich mit Hilfe geeigneter Mittel Ammoniak abspalten läßt.

Auf Grund solcher Feststellungen ist man dahin gekommen, die organischen Verbindungen nach Maßgabe bestimmter typischer Eigenschaften, die sie aufweisen, zu klassifizieren.

Man unterscheidet als wichtigste Verbindungstypen:

Kohlenwasserstoffe	R . H
Alkohole	R . OH
Aldehyde	R . COH
Ketone	R . CO . R
Säuren	R . COOH

Ester	R . COOR
Oxyde (Äther)	R . O . R
Basen (Amine)	R . NH <sub>2</sub> , R <sub>2</sub> NH, R <sub>3</sub> N.
Nitrile	R . CN
	usf.

wobei unter R ein Kohlenwasserstoffbestandteil C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> zu verstehen ist. D. h. also: Die ungeheure Anzahl der organischen Verbindungen läßt sich, unter Berücksichtigung des chemischen Verhaltens der einzelnen Substanzen, in verhältnismäßig wenige Verbindungsklassen einordnen, wobei allerdings weiter zu berücksichtigen ist, daß ein und dieselbe Verbindung mehrere verschiedenartige Gruppen enthalten und demnach einen Doppelcharakter tragen kann. So ist das als Spaltungsprodukt aus Leim und Eiweißsubstanzen leicht entstehende sog. Glycocoll (Leimsüß), CH<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>H, gleichzeitig Base und Säure, der Traubenzucker ist gleichzeitig Alkohol und Aldehyd usf.

Mit Bezug auf das Vorhandensein solcher besonderer, das Verhalten eines Stoffes bestimmender Gruppen spricht man nun vom chemischen Charakter einer Verbindung.

Beim Fortschritt der Forschung machte sich aber bemerklich, daß der chemische Charakter einer Substanz nicht nur durch ihre Zugehörigkeit zu einem der erst erwähnten, durch das Vorhandensein bestimmter Gruppenbestandteile gekennzeichneten Typen bestimmt wird. Es können auch Körper, die z. B. nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, die also der Klasse der Kohlenwasserstoffe zuzurechnen sind, unter Umständen ein ganz verschiedenes chemisches Verhalten aufweisen. Man mußte auf Grund dieser Tatsache schließen, daß einem Kohlenwasserstoffkomplex unabhängig oder abhängig vom Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ein verschiedenes Gefüge eigen sein müsse, durch das seine Eigenschaften mit bedingt würden. Und schon ehe man eine bestimmte Hypothese über die Art solchen verschiedenen Gefüges aufzustellen vermochte, sah man sich genötigt, auch in Rücksicht auf jene Erscheinung die Stoffe zu differenzieren. Man beobachtete nämlich, daß manche Substanzen geneigt sind, andere Stoffe (z. B. Chlor) leicht additionell aufzunehmen, andere sich in dieser Hinsicht indifferent verhielten. So kam man dazu, gesättigte und ungesättigte Verbindungen zu unterscheiden, und fand solche bei allen Typen (Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Säuren usw.) vor. Z. B. enthalten die festen Fette die gesättigte (keine Bestandteile direkt addierende) Stearinsäure, C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>, die flüssigen Fette die ungesättigte (z. B. Chlor absorbierende) Ölsäure, C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>.

Schon sehr frühzeitig wurde man ferner darauf aufmerksam, daß gewisse in der Natur vorkommende Stoffe, welche sich durch aromatischen Geruch auszeichneten (wie z. B. das Bittermandelöl u. a.), in ihrem Verhalten wiederum von den schon bekannten gesättigten und ungesättigten Verbindungen abwichen. Man nannte sie aromatische Verbindungen, im Gegensatz zu den gewöhnlichen Fett- oder aliphatischen Verbindungen. Als man später erkannte, daß die als „aromatisch“ bezeichneten Körper sich alle vom Kohlen-

wasserstoff Benzol ableiten ließen, wurde der Name Benzolverbindungen für die „aromatischen“ Verbindungen gebräuchlich.

Wie sich auf Grund bestimmter theoretischer Vorstellungen die Klassifikation der Kohlenstoffverbindungen gestaltete, wird nachher zu erörtern sein.

Betrachtete man die bekannten Verbindungen, welche demselben Verbindungstypus angehören, also analoges Verhalten aufweisen, so konnte man, worauf 1842 Schiel zuerst aufmerksam machte, wahrnehmen, daß sie sich zum Teil lediglich durch eine verschiedene Molekulargröße voneinander unterscheiden, die verursacht wird durch eine gleiche Differenz im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt. Verbindungsreihen, deren Glieder sich in solcher Weise zueinander verhalten, nennt man nach dem Vorschlag von Gerhardt homologe Reihen. Als einfachste und auch am längsten bekannte Beispiele können die homologen Reihen der Fettsäuren, der Alkohole und der sog. Paraffin- oder Petrol-Kohlenwasserstoffe gelten.

Die Reihe:  $C_2H_4O_2$     $C_3H_6O_2$     $C_4H_8O_2$     $C_5H_{10}O_2$   
 Essigs.   Propions.   Butters.   Valerians.  
 $C_6H_{12}O_2$  bis zu  $C_{16}H_{32}O_2$     $C_{18}H_{36}O_2$   
 Caprons.   Palmitins.   Stearins.

umfaßt eine Verbindungskette, deren Glieder sich stufenweise um die Differenz  $CH_2$  unterscheiden und die man daher in die allgemeine Formel  $C_nH_{2n}O_2$  zusammenfassen kann.

Dasselbe gilt für die Alkohole:  $CH_3OH$     $C_2H_5OH$     $C_3H_7OH$   
 Methyl-   Äthyl-   Propyl-  
 $C_4H_9OH$     $C_5H_{11}OH$  . . . . .  $(C_nH_{2n+1})OH$   
 Butyl-   Amyl-   Alkohol

und für die Kohlenwasserstoffe:  $CH_4$     $C_2H_6$     $C_3H_8$     $C_4H_{10}$     $C_5H_{12}$   
 Methan   Äthan   Propan   Butan   Pentan  
 $C_6H_{14}$  . . .  $C_nH_{2n+2}$   
 Hexan.

Die Glieder, die in einer solchen homologen Reihe stehen, weisen also ein durchaus analoges Verhalten auf. Ihre Verschiedenheit wird hauptsächlich bedingt durch das verschiedene Molekulargewicht. Dieses kann die chemischen Eigenschaften allerdings insofern beeinflussen, als mit steigendem Kohlenstoffgehalt der chemische Charakter, soweit er durch die Anwesenheit einer bestimmten Verbindungsgruppe (z. B. von  $CO_2H$ , die den organischen Substanzen, wie wir sahen, den Säurecharakter gibt) bedingt ist, sich abschwächt (Essigsäure  $C_2H_4O_2$  ist eine viel stärkere Säure als Stearinsäure  $C_{18}H_{36}O_2$ ).

Bedeutungsvoller wurde die Erkenntnis der Tatsache, daß gewisse physikalische Eigenschaften der Verbindungen, welche einer homologen Reihe angehören, mit ansteigender Größe des Moleküls gesetzmäßig eine Änderung erfahren. Es gilt das namentlich von der Dichte, dem Siedepunkt, dem Schmelzpunkt, dem Brechungsvermögen. Die Werte für diese Größen steigen bei

den Gliedern einer homologen Reihe mit wachsendem Kohlenstoffgehalt proportional an. Für jede Differenz  $\text{CH}_2$  innerhalb der Glieder der homologen Alkohole  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})\text{OH}$  tritt z. B. eine Siedepunktdifferenz um etwa  $19^\circ$  ein.

Die Tatsache der Homologie und die Erkenntnis der Gesetzmäßigkeiten, durch welche die Eigenschaftsänderungen der Verbindungen, die einer homologen Reihe zugehören, beherrscht werden, führt zu einer wichtigen Feststellung. Weist eine homologe Reihe eine Lücke auf, d. h. ist der Sprung im C- und H-Gehalt zwischen bekannten Verbindungen der Reihe größer, als das gesetzmäßige Ansteigen es verlangt, so ist damit die Existenz einer noch nicht aufgefundenen Verbindung angedeutet. Die chemischen und die physikalischen Eigenschaften einer solchen noch zu entdeckenden Verbindung sind dabei mit Sicherheit vorauszusagen. Denn die chemischen Eigenschaften ergeben sich aus der Zugehörigkeit zur homologen Reihe, deren allgemeiner Verbindungscharakter gegeben ist. Die physikalischen Eigenschaften lassen sich durch Interpolation aus den Eigenschaften der bekanntesten nächst niederen (kohlenstoffärmeren) und nächst höheren (kohlenstoffreicheren) Glieder der Reihe mit Genauigkeit ableiten.

Die Gesetzmäßigkeit der Homologie innerhalb der organischen Verbindungen ist bekanntlich von großer Bedeutung für die allgemeine Chemie geworden. Sie hat das Verständnis vermittelt für die Erscheinungen, welche hinsichtlich der Eigenschaftsänderungen von chemischen Elementen zum Ausdruck kommen, die einer natürlichen Gruppe zugehören, deren Glieder sich um eine gleiche Atomgewichtsdifferenz unterscheiden. Man hat sich gewöhnt, hier von homologen Elementen zu sprechen, und hat geschlossen, daß die Abstufung der Eigenschaften einer Elementgruppe, wie Chlor, Brom, Jod, mit steigendem Atomgewicht, einer ähnlichen Ursache zugeschrieben werden müsse, wie den stufenweisen Eigenschaftsänderungen der Glieder einer homologen Reihe von Kohlenstoffverbindungen (vgl. S. 74).

Gerade Betrachtungen solcher Art sind es gewesen, die Mendelejeff zu den Prognosen über die Eigenschaften s. Z. noch unentdeckter Elemente geführt haben, auf deren Existenz die Lücken hinwiesen, welche sich bei der Anordnung der Elemente nach der Größe ihrer Atomgewichte ergaben. Der Erfolg hat auch hier für die Berechtigung und die Richtigkeit der Schlußfolgerungen den Beweis geliefert.

Durch die Gliederung des ausgedehnten Materials der organischen Chemie in homologe Reihen einfacher Verbindungstypen hat dieses an Durchsichtigkeit und Übersichtlichkeit außerordentlich gewonnen.

Dieser Vereinfachung steht nun eine andere Erscheinung gegenüber, durch die der Umfang der Kohlenstoffverbindungen vermehrt und ihr Studium sehr kompliziert wird, durch deren Erforschung jedoch andererseits die organische Chemie wohl am meisten theoretische Bedeutung und allgemeines Interesse gewonnen hat: das ist die Erscheinung der Isomerie.

Isomerie.

Ursprünglich ging man von der s. Z. als selbstverständlich erscheinenden Voraussetzung aus, daß Substanzen, die qualitativ und quantitativ dieselbe

Materie enthielten, auch unbedingt identisch sein müßten. Da fand Liebig, daß zwei sich ganz verschieden verhaltende organische Verbindungen, die Cyansäure und die Knallsäure, gleiche Zusammensetzung aufwiesen. Zunächst war man geneigt, einen Analysenfehler anzunehmen (s. S. 199). Als aber Wöhler (1828) seine berühmte Umwandlung des Ammoniaksalzes der giftigen Cyansäure in den gleich zusammengesetzten Harnstoff verwirklichte — jenes Stoffwechselprodukt des menschlichen Organismus, dessen Darstellung ohne Vermittlung der „Lebenskraft“ bis dahin zu den unlösbaren Problemen gerechnet wurde —, als ferner Berzelius selbst, der früher dem eben erwähnten Befunde Liebigs sehr skeptisch gegenübergestanden hatte, sich (1830) davon überzeugte, daß auch Weinsäure und Traubensäure dieselbe Zusammensetzung besitzen, war an der Tatsache nicht mehr zu zweifeln, daß es organische Verbindungen von gleicher Zusammensetzung und verschiedenen Eigenschaften gibt. Berzelius führte für Verbindungen solcher Art die Bezeichnung *isomer* ein ( $\text{ισομερής}$  = aus gleichen Teilen zusammengesetzt). Später unterschied man *metamere* und *polymere* Verbindungen. Die ersteren haben nicht nur gleiche Zusammensetzung, sondern auch gleiches Molekulargewicht, die polymeren haben zwar prozentisch gleiche Zusammensetzung, aber verschiedene Molekulargröße.

Die Beispiele für das Vorhandensein von Isomerie haben sich, nachdem deren Existenzmöglichkeit einmal sichergestellt war, bald gemehrt, namentlich nachdem Kolbe die Isomerie bei Alkoholen und fetten Säuren vorhergesehen und z. T. als bestehend auch nachgewiesen hatte. Von besonderer Bedeutung für die Erkenntnis der Ursache der Isomerie wurde später die Beobachtung, daß in einer homologen Reihe (z. B. der Alkohole oder Säuren) die an Kohlenstoff armen Glieder nur in einer Modifikation vorkommen und daß mit wachsendem Kohlenstoffgehalt auch die Zahl der existenzfähigen isomeren Modifikationen einer Substanz rasch anwächst. Diese Erscheinung konnte so gedeutet werden, daß in einer mehrere Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindung derselbe Bestandteil (z. B. OH) sich an verschiedene Kohlenstoffatome zu lagern vermag und daß dadurch eine Verschiedenheit des Produktes bedingt wird. Mit dem Anwachsen der Teilchenzahl muß dann die Kombinationsmöglichkeit natürlich auch zunehmen. So sind vorzugsweise aus der Betrachtung der beobachteten Isomeriefälle die Vorstellungen hervorgegangen, welche man über die Lagerung und Verknüpfung der Elemente in den Kohlenstoffverbindungen gewonnen hat und die nachher noch Gegenstand besonderer Besprechung sein werden. Schon an dieser Stelle ist bezüglich der isomeren Verbindungen aber folgendes hervorzuheben. Die infolge abweichender Atomgruppierung isomeren Modifikationen liefern auch verschiedene Spaltungs- oder Abbauprodukte. Auf solche Weise lassen sich Schlußfolgerungen auf die Art der Atomgruppierung innerhalb des Moleküls ziehen, die dann wieder als Fingerzeig für den synthetischen Aufbau Dienste leisten. Ferner ist die Feststellung von Bedeutung, daß isomere Verbindungen häufig charakteristische Unterschiede in ihren physikalischen Eigenschaften hervortreten lassen, und

daß dieser Wechsel bestimmten Gesetzmäßigkeiten unterworfen ist, so daß in bestimmten Fällen aus den physikalischen Eigenschaften vorliegender Isomere auf die Verteilung der Bestandteile in ihnen geschlossen werden kann.

Die heutige Theorie sagt die Zahl der möglichen Isomere bei gegebener empirischer Zusammensetzung einer Verbindung von bestimmtem Typus mit Sicherheit voraus. Wie rasch ihre Zahl schon bei einfachster Zusammensetzung des Moleküls mit wachsendem Kohlenstoffgehalt zunimmt, zeigt das Beispiel der einfachsten Kohlenwasserstoffe.

Kohlenwasserstoffe:  $\text{CH}_4$   $\text{C}_2\text{H}_6$   $\text{C}_3\text{H}_8$   $\text{C}_4\text{H}_{10}$   $\text{C}_5\text{H}_{12}$   $\text{C}_6\text{H}_{14}$   $\text{C}_7\text{H}_{16}$   $\text{C}_8\text{H}_{18}$   $\text{C}_9\text{H}_{20}$   
Anzahl der Isomeren: 1 1 1 2 3 5 9 18 35

Kohlenwasserstoffe:  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$   $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$   $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$   
Anzahl der Isomeren: 75 159 355

Bei den gewöhnlichen Alkoholen, deren Bruttoformel gleich der der angeführten Kohlenwasserstoffe ist, vermehrt um 1 Atom Sauerstoff, ist bei entsprechendem Kohlenstoffgehalt die Zahl der Isomere schon erheblich größer, wie folgendes Beispiel zeigt:

Alkohole:  $\text{CH}_4\text{O}$   $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$   $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$   $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$   $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$   $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$   $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$   $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$   
Anzahl 1 1 2 4 8 17 39 89

Alkohole:  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$   $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$   $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}$   $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$   
Anzahl: 211 507 1238 3057.

Entwicklung  
der theoretischen  
Vorstellungen.

Um nun verstehen zu können, wie man diese verwinkelten Erscheinungen zu beherrschen gelernt und einen wie großen Anteil fernerhin die Entwicklung der synthetischen Methoden an den Fortschritten der organischen Chemie gehabt hat, muß man sich mit der Geschichte der Theorien bekannt machen, die zur Erklärung der beobachteten Tatsachen aufgestellt worden sind. Wenn auch eine besondere Darstellung derselben dem historischen Teil dieses Werkes vorbehalten ist, so kann an dieser Stelle doch nicht entbehrt werden, wenigstens in kurzen Zügen auf die Entwicklung der theoretischen Ansichten einzugehen.

Berzelius.

Die ersten gut definierten Vorstellungen über den Bau organischer Körper gehen auf Berzelius zurück und basieren auf der dualistischen Vorstellung, welche sich für die Auffassung der unorganischen Substanzen Bahn gebrochen hatte. Lavoisier, der die hervorragende Rolle erkannte, welche der Sauerstoff in der Natur spielt, bezeichnete den Bestandteil eines sauerstoffhaltigen Körpers, der nicht Sauerstoff ist, als Radikal. In der unorganischen Natur, so nahm Berzelius an, sind diese Radikale nur einfacher Natur (z. B. Metalle), wogegen sich in der organischen Natur zusammengesetzte Radikale mit Sauerstoff zu Oxyden verknüpfen. Die Substanzen, welche sich im Pflanzenreich finden, enthalten in ihrem Radikal nur Kohlenstoff und Wasserstoff, während sich in den Radikalen organischer Tiersubstanzen dazu noch Stickstoff gesellen kann. Da nun die elektrochemische Theorie von Berzelius (vgl. S. 47) der Vorstellung Raum gab, daß die unorganischen chemischen Verbindungen dadurch zustande kommen, daß sich ein partieller Ausgleich der Elektrizitätsmengen an den Polen der elektrisch geladenen Radikale vollzieht,

so lag es nahe, diese Anschauung auch auf die organischen Radikale zu übertragen. Man mußte nur erst solche zusammengesetzte organische Radikale kennen lernen, wenn man berechtigt sein sollte, ihnen eine derartige Rolle in den Verbindungen zuzuschreiben, wie etwa den Metallen in den Salzen.

Das schon 1815 von Gay-Lussac entdeckte Cyan fand zunächst nach dieser Richtung kaum Beachtung, weil man sich gewöhnt hatte, es als „unorganisch“ zu betrachten. Als aber Wöhler und Liebig 1832 in einer epochemachenden Arbeit über das Bittermandelöl, welche den Titel trug „Untersuchungen über das Radikal der Benzoesäure“, den Nachweis geführt hatten, daß eine große Reihe von Verbindungen als Abkömmlinge eines „zusammengesetzten Grundstoffes“, des Benzoyl  $C_7H_5O$ , aufgefaßt werden können, betrachtete es Berzelius als „den Anfang eines neuen Tages in der vegetabilischen Chemie“. Denn man glaubte nun den Nachweis der Präexistenz von Radikalen in organischen Verbindungen als geführt betrachten zu dürfen. Gleichzeitig stieß diese Auffassung aber auf ein zu jener Zeit gewichtiges Bedenken. Als Radikale hatte man bis dahin Stoffe betrachtet, die sich mit Sauerstoff verbinden (also z. B. die Metalle). Die Annahme eines zusammengesetzten sauerstoffhaltigen Radikals schien etwas Gewagtes, wenn nicht ganz Unzulässiges. Man zog deshalb zunächst vor, die sauerstoffhaltigen Stoffe als Oxyde der eigentlichen Radikale zu betrachten. Als solche faßte man Kohlenwasserstoffgruppen auf. So entstand die Vorstellung, daß im Holzgeist, im Weingeist usw. in Form eines „Kohlenwasserstoffradikals“ ein bestimmter Stoff ( $\omega\lambda\eta$ ) enthalten sei, an den sich andere Bestandteile anlagern könnten, etwa wie Sauerstoff oder Chlor an ein Metall. Die Vorstellung klingt in den Namen an, welche man diesen Bestandteilen gab und die sich bis heute erhalten haben:  $CH_3$  Methyl,  $C_2H_5$  Äthyl usf. Man hängt eben die Endsilbe yl an den Namen des eigentlichen Radikals an. In konsequenter Übertragung der Lehren der elektrochemischen Theorie auf die organischen Stoffe mußte man zwei Gruppen von organischen Radikalen annehmen, elektropositive, die sich den Metallen ähnlich verhielten (dazu zählte man vor allem die Kohlenwasserstoffradikale), und elektronegative, die eine Rolle wie Sauerstoff oder Chlor spielten. Zu diesen rechnete man später das Cyan und dann die sauerstoffhaltigen Radikale, nachdem man sich damit vertraut gemacht hatte, auch deren Existenz doch zuzugeben. Zu den sauerstoffhaltigen Radikalen zählte man u. a. die in den Säuren enthaltenen Radikale, wie das erwähnte Benzoyl  $C_7H_5O$  in der Benzoesäure, Acetyl  $C_2H_3O$  in der Essigsäure u. a. mehr.

Auf Grund dieser Betrachtungsweise, die davon ausging, daß in den organischen Verbindungen für sich existenzfähige Gruppen enthalten wären, deren Bestandteile in spezifischer, fester Weise miteinander verknüpft seien, mußte es als eines der wichtigsten Probleme gelten, nun derartige „Radikale“ organischer Art als solche zu isolieren. Als ein besonderer Erfolg nach dieser Richtung wurde von den Anhängern der Berzeliusschen Radikaltheorie die Isolierung des Kakodyls  $As_2(CH_3)_4$  aus Kakodyloxid  $As_2(CH_3)_4O$  durch Bunsen (1839) angesprochen.

Dieser dualistischen Auffassung der organischen Substanzen erwachsen aber aus neuen Beobachtungen erhebliche Schwierigkeiten, die sich in nicht langer Zeit als so bedeutsam erwiesen, daß sie das Verlassen der elektrochemischen Theorie seitens der Chemiker zum Endresultat hatten.

**Substitution.** Gay-Lussac hatte schon 1815 darauf hingewiesen, daß in der Blausäure CNH Wasserstoff durch Chlor ersetzt werden kann und daß beim Bleichen des Bienenwaxes durch Chlor unter Chlorwasserstoffentbindung Chlor in das Wachs eintritt. Wöhler und Liebig hatten gelegentlich ihrer Arbeit über das Bittermandelöl durch Einwirkung von Chlor auf Benzoylwasserstoff (Benzaldehyd),  $C_7H_6O$ , das Chlorbenzoyl  $C_7H_5ClO$  erhalten und den Vorgang so aufgefaßt, daß das Chlor ein Wasserstoffatom verdrängt (unter Bildung von HCl). Diesen Beobachtungen wurde aber erst größere Aufmerksamkeit geschenkt, als **Dumas und Laurent.** Dumas und Laurent die Einwirkung des Chlors auf eine Reihe organischer Verbindungen einer eingehenden Prüfung unterzogen und daraus Schlüsse ableiteten, die mit den durch die Theorie von Berzelius eingebürgerten Anschauungen nicht verträglich waren.

Ohne daß auf die Entwicklungsstadien der Arbeiten und der Ansichten von Dumas und Laurent an dieser Stelle näher eingegangen zu werden braucht, genügt es, die Resultate ins Auge zu fassen, wie sie schließlich von den meisten Chemikern als zutreffend anerkannt wurden. Sie lassen sich im sog. Gesetz der Substitution formulieren, das zunächst folgende empirisch festgestellte Tatsache zum Ausdruck bringt:

Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom, oder Sauerstoff usw. auf eine organische Verbindung kann dieser schrittweise Wasserstoff (sowie auch andere Elemente) entzogen und durch die genannten Elemente ersetzt (substituiert) werden. Die Erscheinung wurde zuerst von Laurent dahin interpretiert, daß die in die Verbindung eingeführten Elemente direkt an die Stelle treten, welche vorher die Wasserstoffatome eingenommen haben, und daß sie in der neuen Verbindung dieselbe Rolle spielen, welche vorher den Wasserstoffatomen zukam. Daher erscheine auch der chemische Charakter einer dergestalt durch „Substitution“ gewonnenen Verbindung wenig verändert. Diese letztere Ansicht konnte sich u. a. darauf stützen, daß man durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure  $C_2H_4O_2$  die Verbindungen  $C_2H_3ClO_2$  Monochloressigsäure,  $C_2H_2Cl_2O_2$  Dichloressigsäure,  $C_2HCl_3O_2$  Trichloressigsäure erhalten hatte und diese gechlorten Säuren noch vollkommen den Charakter der Essigsäure zeigten, nach Versuchen von Melsens sich auch wieder durch Rückwärtssubstitution von Chlor durch Wasserstoff in Essigsäure zurückverwandeln ließen. In derartig naher Beziehung zueinander stehende Substanzen rechnete man (nach Vorgang von Dumas) demselben „Typus“ zu. Eine bildliche Vorstellung, wie man die Substitutionsvorgänge zu deuten habe, findet man in der sog. Kerntheorie von Laurent. Man stelle sich eine Säule oder ein Prisma vor, wo der innere Kern aus einem Gebilde von Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut ist (Stammkern), um den sich dann noch ein Mantel befindet, der von Steinen aus verschiedenartigem Material gebildet wird. Nun

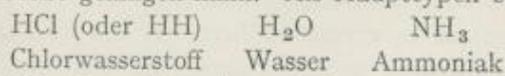
kann man einen Stein durch einen solchen von anderem Material ersetzen, ohne daß die ursprüngliche Gestalt der Säule (oder des Prismas) geändert wird. Fände keine solche Ersetzung statt, so würde bei Herausnahme von Bestandteilen der Bau zusammenfallen, d. h. die Verbindung, auf die Chlor usw. einwirkt, vollkommen zerstört werden.

Diese Auffassungen der Substitutionserscheinungen ließen sich nun mit den Anschauungen von Berzelius nicht vereinigen. Denn Berzelius ging ja von der Annahme aus, daß die chemischen Eigenschaften der Verbindungen (bzw. der in ihnen enthaltenen Radikale) bedingt seien durch die elektrischen Eigenschaften der Atome, aus denen sie sich zusammensetzen.

Wenn nun z. B. im Radikal der Essigsäure die elektropositiven Wasserstoffatome durch elektronegative Chloratome Ersetzung finden konnten, ohne daß damit Änderung der chemischen Eigenschaften Hand in Hand ging, so konnten die chemischen Eigenschaften einer Verbindung überhaupt nicht mehr als bedingt durch die Polarität der in ihnen enthaltenen Atome angesehen werden. D. h. die Auffassung von Berzelius über den Bau der organischen Verbindungen, in Sonderheit die Annahme von „Radikalen“ elektrisch verschiedener Natur in diesen Verbindungen, wurde unhaltbar.

Es ist daher begreiflich, daß Berzelius und die Anhänger seiner Theorie die von den französischen Chemikern ins Leben gerufene „Substitutionstheorie“ lebhaft bekämpften. Aber alle Versuche, die Berzeliussche Anschauungsweise zu retten und die beobachteten Substitutionserscheinungen mit ihr in Einklang zu setzen, scheiterten doch schließlich vollkommen. Man mußte versuchen, für die Klassifizierung der organischen Verbindungen andere Gesichtspunkte zu finden. Das geschah in einer von theoretischen Standpunkten aus zunächst nicht sehr befriedigenden, für die Entwicklung der organischen Chemie aber nichtsdestoweniger bedeutsamen Weise durch die von Gerhardt angebahnte Systematik der organischen Verbindungen.

Gerhardt zeigte, daß man die organischen Verbindungen auf bestimmte unorganische „Typen“ beziehen und so zu einfacher Klassifikation der wichtigsten organischen Stoffe gelangen kann. Als Haupttypen stellte Gerhardt auf



und es ist zweckmäßig hier gleich einzuschalten, daß Kekulé, der sich der Betrachtungsweise Gerhardts anschloß, diesen drei Haupttypen als vierten noch den Kohlenwasserstofftypus  $CH_4$  hinzufügte.

Die organischen Verbindungen, welche sich diesen unorganischen Typen unterordnen ließen, wiesen in ihrem Verhalten deutliche Beziehungen zu der angenommenen Muttersubstanz auf, also z. B. die Alkohole  $R \cdot OH$  zum Wasser, die organischen Basen  $RNH_2$ ,  $R_2NH$ ,  $R_3N$  (wo unter R ein kohlenstoff- und wasserstoffhaltiger Bestandteil beliebiger Zusammensetzung zu verstehen ist) zum Ammoniak. Als eine besonders kräftige Stütze für die Zulässigkeit der Gerhardtschen Auffassung diente u. a. die Tatsache, daß man aus dem Ammoniak wirklich organische Basen darstellen kann, wenn man Ammoniak mit

Gerhardts  
Typentheorie.

den sog. Alkylchloriden (oder -jodiden) RCl (oder RJ) in Umsetzung bringt, wobei die Reaktion nach dem Schema verläuft:  $\text{NH}_3 + \text{RCl} = \text{HCl} + \text{NH}_2\text{R}$ ;  $\text{NH}_3 + 2 \text{RCl} = 2 \text{HCl} + \text{NHR}_2$  usf.

Indem Gerhardt unter Benutzung des von Schiel aufgestellten Gesetzes der homologen Reihen (s. S. 207) die organischen Verbindungen in das Schema der Typen einordnete, konnte er bei Abfassung eines ausgezeichneten und seinerzeit epochemachenden Lehrbuchs der organischen Chemie zeigen, wie übersichtlich die bekannten organischen Verbindungen sich nach diesem Prinzip zusammenfassen ließen. Aber es kam ihm auch nur darauf an, Beziehungen und Analogien zum Ausdruck zu bringen, und er sprach sich ausdrücklich dagegen aus, daß in seinen typischen Formeln irgend etwas über die wirkliche Verknüpfung der Atome in den Kohlenstoffverbindungen ausgesagt werden solle. Gerhardt hielt es vielmehr für ganz aussichtslos, in dieser Hinsicht etwas ermitteln zu wollen.

Während die Berzeliussche elektrochemische Theorie einen Begriff davon zu geben versucht hatte, was die Ursache für das Zustandekommen der chemischen Verbindungen sei, verzichtete also die Gerhardtsche Typentheorie auf jede Erklärung und begnügte sich mit der Einordnung der Stoffe in ein mechanisches Schema.

Die Erkenntnis, daß die Möglichkeit, die chemischen Verbindungen den einfachen Gerhardtschen Typen unterzuordnen, schließlich aber doch auf bestimmte Eigenschaften der Atome sich müsse zurückführen lassen, hat nun nicht lange auf sich warten lassen: sie fand ihren Ausdruck in der Entwicklung der Wertigkeitstheorie, welche ihre größte Bedeutung gerade in ihrer Anwendung auf die organischen Verbindungen gewonnen hat. Daher ist es unerläßlich, an dieser Stelle mit wenigen Worten auf die Entstehung und den Inhalt dieser Theorie einzugehen, soweit sie für die Kohlenstoffverbindungen in Betracht kommt.

Wertigkeitstheorie.

Wenn man die Verbindungen einfachster Art, welche die Atome der Elemente einzugehen vermögen, betrachtet (z. B. ihre Verbindungen mit Wasserstoff oder Chlor), und wenn man das Verbindungsvermögen eines Atoms (ohne Rücksicht darauf, worauf es zurückzuführen ist) als Affinität oder Sättigungskapazität bezeichnet, so findet man, daß den verschiedenen Atomen gegenüber bestimmten Elementen, z. B. dem Wasserstoff, eine verschieden große Affinität (Sättigungskapazität) zukommt. Denn das Chlor vermag im Maximum 1 Wasserstoffatom zu binden (zu ClH), der Sauerstoff dagegen deren 2 ( $\text{OH}_2$ ), der Stickstoff 3 ( $\text{NH}_3$ ) und der Kohlenstoff 4 ( $\text{CH}_4$ ) — das kam schon in den Gerhardtschen Typen zum Ausdruck. Nimmt man nun die Elemente mit geringster Bindungsfähigkeit als Maßstab, also diejenigen, welche höchstens ein anderes Atom derart mit sich zu verknüpfen vermögen, und bezeichnet die Bindungsfähigkeit (Sättigungskapazität) als Valenz oder Wertigkeit der Atome, so folgt, daß man die Atome nach ihrer Valenz in verschiedene Gruppen teilen kann: in ein-, zwei-, drei-, vierwertige. Das Kohlenstoffatom erweist sich dabei als ein hochwertiges, nämlich als ein vierwertiges Atom.

In der Geschichte der Chemie besteht eine Kontroverse darüber, auf wen die Aufstellung des Begriffs der Valenz (Wertigkeit oder Sättigungskapazität) der Atome historisch zurückzuführen sei (vgl. Abschnitt II, S. 61 flg.).

Während auf der einen Seite Kekulé die Entwicklung dieses Theorems für sich in Anspruch nimmt, wird auf der anderen Seite darauf hingewiesen, daß Frankland und Kolbe von einer Sättigungskapazität der Atome vor Kekulé gesprochen hätten. Es ist hier nicht der Ort, diese Streitfrage eingehend zu beleuchten, weil das eine weitläufige und für unsere Zwecke höchst ungeeignete Diskussion von Einzelheiten zur notwendigen Voraussetzung haben würde. Aber auch ohne das ist eine gewisse Stellungnahme zu der Frage möglich, wenn man derartige Prioritätsfragen von einem allgemeinen Standpunkt aus betrachtet.

Es ist eine in der Geschichte der Naturwissenschaften ziemlich häufige Erscheinung, daß, wenn jemand mit einer neuen und für das Verständnis von Naturvorgängen wichtigen Erklärung in die Öffentlichkeit tritt, und seine Betrachtungsweise von den Fachgenossen als ein Fortschritt anerkannt wird, daß sich dann Persönlichkeiten melden, die es für sich in Anspruch nehmen, schon irgendwo dasselbe ausgesprochen zu haben, oder daß von dritter Seite auf solche Persönlichkeiten aufmerksam gemacht wird. Wenn nun die Tatsache richtig ist, daß allgemein als ganz neu angesehene Ideen doch schon einmal vorher von jemand anderem erfaßt wurden, so wird sie Beachtung verdienen, insofern es sich um die Einschätzung der betreffenden Person in Hinsicht auf ihre wissenschaftliche Bedeutung handelt. Für ganz unangebracht wird man aber derartige Prioritätsreklamationen ansehen dürfen, falls sie darauf ausgehen, demjenigen sein Verdienst zu bestreiten, dem es gelungen ist, die Allgemeinheit zuerst von der Richtigkeit eines Gedankens zu überzeugen. Denn für den Fortschritt der Wissenschaft erwächst gar kein Vorteil daraus, wenn jemand etwas Gutes denkt, seine Gedanken aber nicht mitteilt oder — was praktisch auf dasselbe herauskommt — sie so wenig prägnant und überzeugend vorbringt, daß niemand auf sie achtet und die wertvollen Konsequenzen daraus zieht.

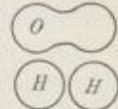
Es ist kein Zweifel, daß Frankland und Kolbe schon von einer „Sättigungskapazität“ der „Radikale“, gelegentlich auch der „Atome“ gesprochen haben. Wie weittragend aber die Bedeutung der Annahme einer verschiedenen Sättigungskapazität für bestimmte Atome für die richtige Formulierung der organischen Verbindungen und für das Verständnis ihres Zustandekommens ist, das ist den Chemikern erst durch Kekulé's Deduktionen zum Bewußtsein gekommen, zumal nachdem er den Hilfsbegriff der „Bindungsfähigkeit“ der Atome auf gleich zu erörternde Weise bildlich zu erläutern begonnen hatte. Für die Kohlenstoffverbindungen, um die es sich hier ja allein handelt, konnte Kolbe die richtige Formulierung schon deshalb nicht finden, weil er sich derzeit der Annahme der richtigen Atomgewichte für Kohlenstoff und für Sauerstoff verschloß. Außerdem hat er die erfolgreichen symbolischen Formelbilder Kekulé's stets mit der Waffe beißender Ironie als „chemisches Unkraut“ bekämpft.

Kekulé's Auf-  
fassung der  
Atomverknüpfung.

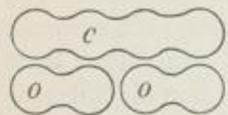
Kekulé nahm an, daß die chemischen Verbindungen infolge einer direkten Verknüpfung der Atome vermittelt der ihnen innewohnenden Valenzkräfte zustande kommen, und suchte seine Anschauung durch Einführung einer plastischen bildlichen Darstellung verständlich zu machen. Anfangs suchte er die verschiedene Bindungskraft verschiedenartiger Atome dadurch zu erläutern, daß er die Verschiedenheit durch verschiedene Größe der das Atom vorstellenden Modelle darstellte, die, zwecks graphischer Darstellung in die Ebene projiziert, folgende Form erhielten:



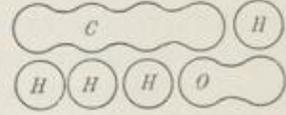
Danach bekam z. B. das Wasser das Symbol:



, die Kohlensäure:

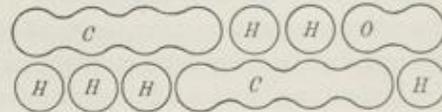


, der Methylalkohol  $\text{CH}_3\text{OH}$ :



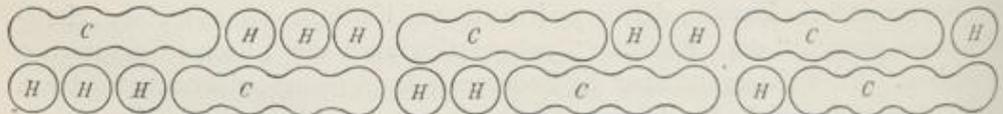
, der

Äthylalkohol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ :



Nach dieser Vorstellung vermag sich ein mehrwertiges Atom in verschiedener Weise mit einem gleichartigen zu verknüpfen, womit für das vierwertige Kohlenstoffatom sogleich die Möglichkeit einer „einfachen“, „doppelten“ oder „dreifachen“ Kohlenstoffbindung gegeben war und eine Erklärung für die Existenzfähigkeit z. B. der Kohlenwasserstoffreihe  $\text{C}_2\text{H}_6$      $\text{C}_2\text{H}_4$      $\text{C}_2\text{H}_2$   
Äthan    Äthylen    Acetylen,

die in den Formeln Wiedergabe fand:



Diese Auffassung ging von der Voraussetzung aus, daß „ungesättigte Affinitäten (Valenzen)“ in Kohlenstoffverbindungen nicht vorkommen und daß, wo es, wie in den oben genannten Kohlenwasserstoffen (bei Annahme vierwertigen Kohlenstoffs) der Fall zu sein scheint, eben eine Absättigung gleichartiger Affinitäten erfolgt.

Diese ursprünglich von Kekulé benutzte symbolische Wiedergabe der Idee der unmittelbaren Atomverknüpfung durch die Valenzen, durch die nun auch sofort die Erklärung dafür gefunden war, weshalb man die Verbindungen in das Schema der Gerhardschen Typen hatte einordnen können,

leistete der Vorstellung Vorschub, daß die Atome verschiedenwertiger Elemente sich durch ihre räumliche Größe und Gestalt unterschieden. Das war eine völlig ungestützte Hypothese und widersprach der mit der Daltonschen Atomtheorie eingebürgerten Annahme, daß die Atome verschiedener Elemente bei gleicher Größe nur durch ihr Gewicht unterschieden seien. Dem trug Kekulé sehr bald Rechnung, indem er seine Atommodelle in einer Weise abänderte, welche sich der Daltonschen Vorstellung anschloß. Die Atome aller Elemente wurden nunmehr durch Kugeln gleicher Größe dargestellt, die ihnen zugeschriebenen Valenzen aber durch an den Kugeln befestigte Stifte, deren Zahl der angenommenen Wertigkeit für das Atom entsprach. Verschiedene Atome gleicher Wertigkeit konnten durch verschiedene Färbung kenntlich gemacht werden. Bei der Projektion in die Ebene bekam man so für die verschie-

Atommodelle.

denwertigen Atome die Bilder . Räumlich wurde

auf dem Kohlenstoffatom die Lage der Valenzrichtungen von Kekulé in der glücklichen Weise angenommen, die später van't Hoff der Erklärung der optischen Isomerie zugrunde legte, in der Art nämlich, daß die Ausgangspunkte der Valenzrichtungen so auf der Kugelfläche verteilt angenommen wurden, daß sie sich in den Ecken eines eingeschriebenen regulären Tetraeders befanden. (vgl. S. 227.)

Diese Kekulé'schen Atommodelle und die durch sie angeregte Gewohnheit der räumlichen Vorstellung über die Art der Verknüpfung der Atome im Molekül haben die Entwicklung der organischen Chemie in gar nicht hoch genug zu veranschlagender Weise gefördert, und ihre Benutzung ist heute zu einem ganz unentbehrlichen Hilfsmittel geworden, wo es sich darum handelt, komplizierte Erscheinungen zu übersehen und zu begreifen. Die räumlichen Modelle und ihre Projektionen — die graphischen Zeichnungen — spielen in der organischen Chemie dieselbe Rolle wie die Konstruktionen räumlicher oder graphischer Art, deren man sich zwecks mathematischer Ableitungen bedient und zu bedienen genötigt ist. Man hat nichtsdestoweniger gegen jene chemischen Hilfsmittel den Einwand erhoben, sie könnten die Lernenden zu der Vorstellung verleiten, die Atome würden durch die Affinitäten wie durch Drähte zusammengehalten. Dem ist mit Recht erwidert, man könne ebensogut den Gebrauch des Globus beanstanden, in der Befürchtung, es könne jemand zu der Ansicht kommen, die Meridiane seien von Messing und der Horizont von Holz. Unsere heutigen chemischen Formeln und die unserem Vorstellungsvermögen zur Stütze dienenden Modelle sind nichts anderes als das, was schon Berzelius von einer Formel verlangte, nämlich: der symbolische Ausdruck für chemische Gedanken.

Auf die durch Benutzung der Kekulé'schen Atommodelle nahegelegten räumlichen Vorstellungen wurde, ehe van't Hoff (1874) darauf seine Erklärung der optischen Aktivität von Kohlenstoffverbindungen gründete, allerdings wenig Wert gelegt. Man begnügte sich damit, die chemischen Moleküle

in die Ebene projiziert darzustellen und die in einer Verbindung zum Ausgleich kommenden Affinitäten der die Verbindung zusammensetzenden Atome durch Bindestriche wiederzugeben, die man an dem Symbol für die Atome anbrachte.

Strukturformeln. So entstanden die sog. Strukturformeln. Diese sollten ein Bild von der Art der Atomverknüpfung in den Molekülen geben. Sie fanden wegen ihrer Übersichtlichkeit schnell Eingang und haben der organischen Chemie ein eigenartiges Gepräge gegeben. Diese Formeln trugen, wie einst die nun verlassenen von Berzelius und im Gegensatz zu denen der mechanischen Typentheorie, dem Kausalitätsbedürfnis Rechnung. Man glaubte nun übersehen zu können, warum sich die Kohlenstoffverbindungen in so eigentümlich gesetzmäßiger Weise aufbauen und worauf das Vorhandensein verschiedener Gruppen von Kohlenstoffverbindungen zurückzuführen ist. Man begnügte sich nicht damit, z. B. dem Äthylalkohol die Bruttoformel  $C_2H_6O$  zu geben, welche die Typentheorie mit Bezugnahme auf den Wassertypus nur in  $(C_2H_5)OH$  zerlegte, sondern brachte nun die Vorstellung vom inneren Bau der Verbindung durch

die Formel 
$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$
 zur Anschauung, die in ganz bestimmter Weise

aussagte, welche Verteilung die einzelnen Atome im Molekül des Alkohols gefunden haben. Die Verbreitung dieser symbolischen Sprache, die den organischen Chemikern, wie schon gesagt, seit der Zeit Kekulé's ganz unentbehrlich geworden ist, hätte sich aber nicht allgemein einbürgern und den ihr von den immer noch zahlreich vorhandenen Anhängern der Berzeliusschen Ansichten entgegengesetzten energischen Widerstand überwinden können, wenn ihre Berechtigung nicht durch die schnelle Entwicklung der experimentellen organischen Chemie sehr beweiskräftige Stützen erhalten hätte.

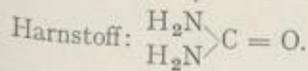
Erklärung der  
Isomerieerscheinungen durch die  
Strukturchemie.

Es war die Erklärung der bei den Kohlenstoffverbindungen so vielfach beobachteten Isomerieverhältnisse und die Entwicklung von deren Kenntnis, an der die neue Anschauung sich aufs glänzendste bewährte. Darauf ist schon an früherer Stelle (S. 35 und 208) hingewiesen worden, und das muß jetzt etwas eingehender erörtert werden.

Für einen so einfachen Isomerisationsvorgang wie z. B. den des Übergangs von cyansaurem Ammonium in Harnstoff, der bei seiner Entdeckung durch Wöhler (1828) so großes Aufsehen gemacht hatte, war bis dahin eine einleuchtende Erklärung nicht möglich gewesen. Auf Grund der Anschauung von der Valenz der Atome und der Atomverkettung ergab sie sich mit spielender Leichtigkeit.

In der Cyansäure  $CNOH$  sind 4 Einzelatome verschiedener Wertigkeit enthalten: einwertiger Wasserstoff (H), zweiwertiger Sauerstoff (O), dreiwertiger Stickstoff (N) und vierwertiger Kohlenstoff (C). Man sieht sofort ein, daß mehrere Verbindungen möglich sind, die sich aus den 4 Elementen unter Absättigung der vorhandenen Bindungskräfte aufbauen können, nämlich  $N \equiv C - O - H$  (Cyansäure) und  $H - N = C = O$  (Isocyansäure); wenn nun Cyansäure und Ammoniak ( $NH_3$ ) zusammenkommen und Cyansäure durch

Verschiebung der Bindungsverhältnisse gleichzeitig in Isocyansäure übergeht, so ist die Möglichkeit gegeben, daß das  $\text{NH}_3$  seine Bestandteile zwischen C und N verteilt, d. h. es entsteht durch Addition von  $\text{NH}_3$  zu  $\text{HN} = \text{C} = \text{O}$



Man hat es bei der Isomerie zwischen cyansaurem Ammonium und Harnstoff mit einem sehr einfachen Beispiel von „Bindungsisomerie“ zu tun. Dieselbe Anzahl von Atomen ist in den verschiedenen Verbindungen eben in abweichender Weise miteinander verknüpft. Eine solche Erscheinung mußte man nun erst recht bei kompliziert zusammengesetzten Molekülen als möglich voraussetzen und war auf Grund der gewonnenen Anschauung in der Lage, die Zahl der möglichen Isomeriefälle (Anordnungsmöglichkeiten) für eine Verbindung bestimmter Zusammensetzung sogar berechnen zu können.

Die Strukturchemie lieferte auf der anderen Seite die Erklärung dafür, warum gewisse Isomeriefälle, die Anhänger der Radikaltheorie als bestehend voraussetzen mußten, sich nicht experimentell verwirklichen ließen. Berzelius war von der Annahme ausgegangen, daß in jedem Kohlenwasserstoff ein in sich geschlossenes Radikal enthalten sei. Das kam ja in den alten Bezeichnungen  $(\text{CH}_3) \cdot \text{H}$  Methylwasserstoff (für Methan  $\text{CH}_4$ ),  $(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{H}$  Äthylwasserstoff (für  $\text{C}_2\text{H}_6$  Äthan) zum Ausdruck. Nach dieser Anschauungsweise mußte ein aus 2 Methylradikalen sich aufbauender Kohlenwasserstoff Di-Methyl  $(\text{CH}_3) \cdot (\text{CH}_3) = \text{C}_2\text{H}_6$  verschieden sein vom Äthylwasserstoff  $(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{H}$ . Alle Versuche, 2 voneinander verschiedene Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_2\text{H}_6$  aufzufinden, blieben aber erfolglos. Nach Kekulé's Auffassung konnte es ebenso

wie nur einen Kohlenwasserstoff  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$  so auch nur einen einzigen Kohlenwasser-

stoff der Formel  $\text{C}_2\text{H}_6$  geben, nämlich  $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ | & & | \\ \text{H}-\text{C} & - & \text{C}-\text{H} \\ | & & | \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ , auch nur einen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_3\text{H}_8$ , nämlich  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ . Dagegen fing die Isomeriemöglichkeit nach der neuen Theorie bei dem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (Butan) an. Für diesen waren zwei Strukturformeln möglich:  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

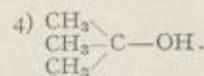
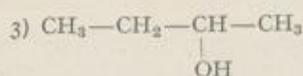
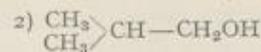
und  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ . Dann stieg mit wachsendem Kohlenstoffgehalt in dieser homologen Reihe von Kohlenwasserstoffen die Möglichkeit der Strukturisomerie immer mehr an. Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  konnte man schon 3 aufbauen:



usf. (Vgl. S. 210.)

Ein entsprechendes Bild gewann man von der Isomeriemöglichkeit z. B. bei den Alkoholen, wo sie mit wachsendem Kohlenstoffgehalt viel schneller anwachsen muß, wie bei den Kohlenwasserstoffen. Nach der Theorie kann es nur einen Methylalkohol  $\text{CH}_3-\text{OH}$  und einen Äthylalkohol  $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$  geben, aber es müssen 2 Alkohole der Reihe mit 3 Kohlenstoffatomen bestehen

können:  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$  (Normal-Propylalkohol) und  $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$  (Isopropylalkohol) und 4 Alkohole mit 4 Kohlenstoffatomen (Butylalkohol):



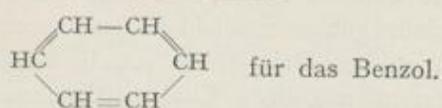
Wenn die Strukturchemie in so bestimmter Weise aussage, die Zahl der möglichen Isomeriefälle vorher berechnen und ableiten zu können, so erwuchs ihr damit die Aufgabe, die Richtigkeit ihrer Vorstellungen und damit ihre Existenzberechtigung zu erweisen. Das Studium der Isomerieverhältnisse innerhalb der homologen Reihen der chemischen Verbindungen wurde damit zu einer der allerwichtigsten Aufgaben der theoretischen organischen Chemie.

Das Resultat der zahllosen Arbeiten einer großen Reihe von Forschern auf diesem Gebiet war ein für die Strukturchemie durchaus günstiges. Theorie und experimenteller Befund stimmten in befriedigender Weise überein. Auch die schon erwähnte Auffassung bewährte sich, daß man bei den Kohlenstoffverbindungen solche mit sog. einfacher, doppelter und dreifacher Kohlenstoffbindung unterscheiden müsse. In den Kohlenwasserstoffen  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  (Äthan),  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  (Äthylen) und  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  (Acetylen) kannte man für diese Fälle die einfachsten Repräsentanten. Die Verbindungen, welche eine doppelte (Äthylen-)Bindung besaßen, zeigten sich befähigt, 2 Atome Brom additionell aufzunehmen, die, welche eine dreifache (Acetylen-)Bindung aufwiesen, 4 Atome Brom. Auf diese Weise kam man vom Äthylen zum zweifach gebromten Äthan  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ , vom Acetylen aus zum vierfach gebromten Äthan  $\text{CHBr}_2-\text{CHBr}_2$ . Solche Additionsfähigkeiten gingen den Verbindungen mit einfacher Kohlenstoffverknüpfung ab; denn für Aufnahme weiterer Elemente hatten sie keine Valenz verfügbar, sie hätten also bei einer Addition zerfallen müssen. So gelangte man zu der Unterscheidung und Erklärung des Verhaltens der „gesättigten“ und der „ungesättigten“ Verbindungen.

Kekulé's Benzoltheorie.

Es gab indes eine Gattung von Substanzen, die sich in das neue Schema zunächst nicht einordnen ließen. Das waren die zum Benzol in Beziehung stehenden sog. „aromatischen Verbindungen“. Es ist der größte Ruhmesitel, den sich Kekulé erworben hat, daß es ihm gelungen ist, auch für diese wichtige Körperklasse eine durchaus zureichende Erklärung gefunden zu haben. Die von ihm 1865 aufgestellte „Benzoltheorie“ hat nicht nur als eine Förderung unserer abstrakten Erkenntnis hinsichtlich des Verkettungsvermögens der Kohlenstoffatome die weittragendste Bedeutung gehabt, sondern hat in einem Umfang, wie wohl keine andere theoretische Deutung es sonst je vermocht hat, praktische Früchte gezeitigt. Die Riesenfortschritte, welche die Industrie der Benzolverbindungen in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts gemacht hat, wäre ohne die Entwicklung der Benzoltheorie nicht möglich gewesen.

In konsequenter Verfolgung seiner Idee von der Fähigkeit der Kohlenstoffatome, durch Vermittlung der ihnen innewohnenden Verwandtschaftskräfte sich miteinander zu verketteten, kam Kekulé zu dem Schlusse, eine derartige Verkettung müsse auch eine ringförmige sein können. Nimmt man an, daß im Benzol  $C_6H_6$  die 6 Kohlenstoffatome sich derartig zu einem Ring zusammenschließen, daß zwischen 2 benachbarten abwechselnd eine einfache und eine doppelte Kohlenstoffbindung auftritt, so behält jedes einzelne der 6 Kohlenstoffatome noch eine Valenz für Bindung von einem Wasserstoff übrig und man erhält die Strukturformel:



Es ist in der Folge mehrfach versucht worden, für den Bau des Benzols andere Symbole zu geben. Ladenburg z. B. hat angenommen, daß man sich die Kohlenstoffatome des Benzols in den Ecken eines dreikantigen Prismas liegend denken könne (Fig. a). Diese prismatische Formel hat sich aber, eben-

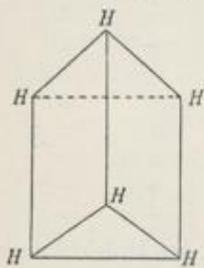


Fig. a.

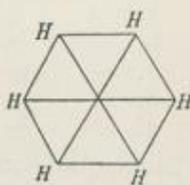
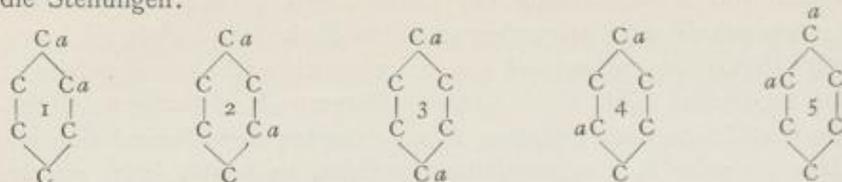


Fig. b.

sowenig wie andere vorgeschlagene Formeln, als genügend erwiesen, um alle bezüglich des Verhaltens der Benzolverbindungen bekannt gewordenen Tatsachen zu erklären. Nur eine Formel (von Ad. Claus) hat sich neben der Kekulé'schen behaupten können und sich ihr für Erklärung gewisser Isomerieverhältnisse sogar überlegen gezeigt, nämlich die, welche die Verteilung von 6 Kohlenstoffvalenzen im Kekulé'schen Benzolring dahin abändert, daß statt der Doppelbindungen Diagonalbindungen auftreten, wie es das Symbol (Fig. b) verdeutlicht. Als entscheidend für die Annahme einer Strukturformel in der organischen Chemie fällt immer ins Gewicht, daß sie nicht nur die gewöhnlichen Metamorphosen, die man mit einer Substanz vornehmen kann, einleuchtend erklären muß, sondern daß sie auch als ein ganz zuverlässiger Führer zu dienen hat, der es ermöglicht, in dem Labyrinth der Isomeriefälle uns mit Sicherheit zu orientieren.

Um das Verständnis zu erleichtern, wie sehr die Anzahl der möglichen Isomeren abhängig ist von der Art der Verknüpfung der Kohlenstoffatome, möge folgendes Beispiel dienen. Denkt man sich in einer Substanz, in der 6 Kohlenstoffatome ringförmig verknüpft sind, an 2 Stellen Wasserstoffatome

durch einen Substituenten  $a$  besetzt, so sind bloß folgende Fälle möglich, nämlich die Stellungen:



Da aber Schema 1) = 5) und 2) = 4), so folgt, daß sich nur drei isomere Disubstitutionsprodukte ableiten lassen, die man beim Benzol als ortho-, meta- und para-Verbindungen unterscheidet. Das Experiment hat die Richtigkeit dieses Schlusses für zahllose Beispiele vollständig bestätigt. Geht man aber von einem Kohlenwasserstoff aus, der 6 Kohlenstoffatome in kettenförmiger Anordnung trägt, so steigt die Zahl der möglichen Isomeren, wenn 2 Wasserstoffatome durch  $a$  ersetzt gedacht werden, erheblich (auf 9) an. Das folgende Schema zeigt das am Hexan  $C_6H_{14}$ .

	$H_3C$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$CH_3$
1.	—	—	—	—	a	a
2.	—	—	—	a	—	a
3.	—	—	a	—	—	a
4.	—	a	—	—	—	a
5.	a	—	—	—	—	a
6.	—	—	—	a	a	—
7.	—	—	a	—	a	—
8.	—	a	—	—	a	—
9.	—	—	a	a	—	—

Man pflegt die Stellen, an denen ein Substituent im Molekül steht, dadurch zu kennzeichnen, daß man die Kohlenstoffatome numeriert und dann von einem 1,2 oder 1,3 oder 2,5 usw. Derivat (also z. B. 1,3 Dichlorbenzol, 3,4 Dichlorhexan) spricht.

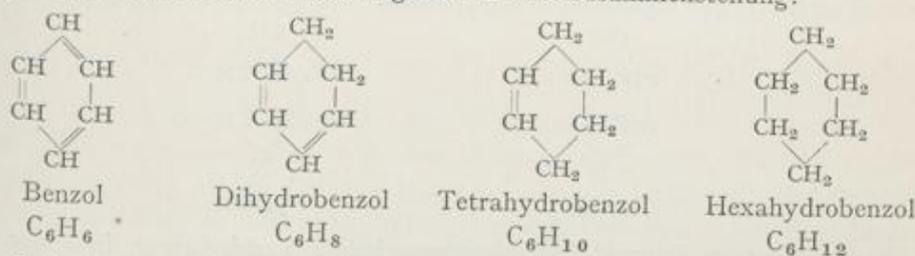
Nur solche Strukturformeln dürfen in der organischen Chemie als definitiv berechtigt angesehen werden, die das allgemeine Verhalten der Verbindungen und die beobachteten Isomerieverhältnisse restlos erklären. Solange das nicht der Fall ist, bleiben die Formeln hypothetisch.

Je größer das vorliegende Beobachtungsmaterial ist, desto sicherer werden natürlich die durch die Konstitution der Verbindungen ableitbaren Schlüsse. Was die Benzolderivate (die aromatischen Verbindungen) anbelangt, so haben die auf die Kekulé'schen Voraussetzungen sich stützenden, nunmehr nahezu ein halbes Jahrhundert umfassenden beispiellos ausgedehnten Arbeiten die Theorie nicht zu erschüttern vermocht. Von wichtigen Benzolderivaten, wie es z. B. das Nitrobenzol ( $C_6H_5NO_2$ ), das Anilin ( $C_6H_5NH_2$ ), das Phenol ( $C_6H_5OH$ , Carbonsäure) sind, wird später besonders die Rede sein müssen, wenn deren technische Anwendung in Betracht gezogen wird.

Zunächst müssen wir die Konsequenzen verfolgen, die aus der Annahme einer ringförmigen Verknüpfung von Kohlenstoffatomen in theoretischer Hinsicht sich ergeben.

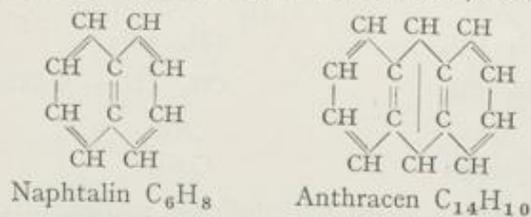
Anfangs war man der (aus dem Mangel an geeignetem und genügend umfangreichem Beobachtungsmaterial verständlichen) Ansicht, daß nur die den Benzolverbindungen zugrunde liegende 6-Ring-Kohlenstoffkombination realisierbar sei. Dann hat man — wesentlich mit Hilfe der nachher zu besprechenden synthetischen Methoden — gelernt, daß auch 3, 4, 5, 7, 8 Kohlenstoffatome sich zu Ringsystemen zusammenschließen vermögen, und hat nun diese große Gruppe im Unterschied zu den kettenförmigen Kohlenstoffverbindungen als zyklische bezeichnet und sie als tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octo-zyklische differenziert. Es ergab sich weiter, daß in einem solchen Kohlenstoffringsystem entweder nur einfache, oder neben einfachen auch doppelte Kohlenstoffbindungen vorkommen können. Bezüglich der hexazyklischen Verbindungen wurde dann noch besonders die Tatsache wichtig, daß neben den Substanzen vom Benzoltypus noch wasserstoffreichere existenzfähig sind, die als hydrierte Benzolverbindungen aufgefaßt werden können, die sich aber viel mehr wie gewöhnliche Fettverbindungen verhalten. Diese Körper hat man als hydroaromatische bezeichnet und sie neuerdings (unter Einbegriff auch anderer Ringsysteme) als alizyklische Verbindungen zu einer durch ihr allgemeines Verhalten zusammengehörigen Verbindungsklasse zusammengefaßt. Das Verhältnis der eigentlichen hydroaromatischen Verbindungen zum Benzol erhellt aus folgender Formelzusammenstellung:

Hydroaromatische und alizyklische Verbindungen.



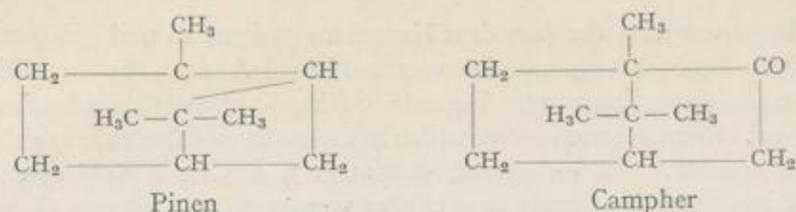
Noch ehe die Theorie der einfachen Ringsysteme sich in dieser Weise entwickelt hatte, war man zu der Anschauung gekommen, daß sich an ein bestehendes Ringsystem ein zweites und drittes angliedern könne. Es entstanden die folgenden Formeln für Naphtalin und Anthracen, deren Berechtigung so-

Kombinierte Ringsysteme.



wohl auf analytischem als auch auf synthetischem Wege erwiesen ist.

In neuester Zeit ist man endlich zu der Überzeugung gekommen, daß einige lange bekannte und praktisch wichtige natürlich vorkommende organische Verbindungen sich aus kombinierten hydrierten Ringsystemen aufbauen. Dazu gehört das gewöhnliche Terpentingöl (Pinen), der Campher und verwandte Verbindungen. Die genannten Stoffe besitzen folgende Strukturformel:



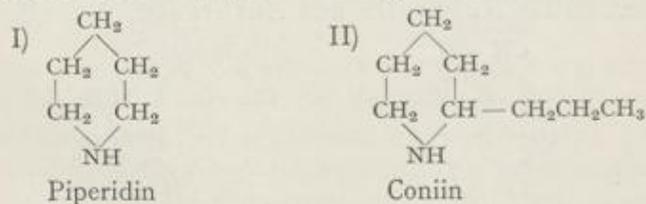
Heterozyklische  
Verbindungen.

Schließlich ist, wenn wir uns über die Entwicklung der Strukturlehre in großen Zügen orientieren wollen, einer Verbindungsgruppe zu gedenken, die man im Unterschied mit den gewöhnlichen zyklischen Verbindungen als heterozyklische Verbindungen bezeichnet hat. Bei diesen sind an der Ringbildung nicht bloß Kohlenstoffatome beteiligt, sondern diese werden zum Teil durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff vertreten. Von größter Bedeutung sind in dieser Gruppe die Verbindungen, die sich von stickstoffhaltigen Ringen ableiten, denn zu ihnen stehen in besonderer Beziehung viele natürliche Pflanzenbasen, nämlich die durch ihre Gift- bzw. Heilwirkung bekannten sog. Alkaloide.

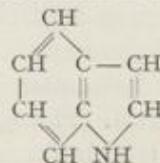
Als einfachster Repräsentant dieser Gruppe sei das auch im Steinkohlenteeröl enthaltene Pyridin genannt, das sich theoretisch aus dem Benzol ableiten läßt, indem man eine der sechs vorhandenen dreiwertigen (CH)-Gruppen durch dreiwertigen Stickstoff ersetzt denkt.



Ebenso wie zum Benzol die hydroaromatischen Verbindungen in enger Beziehung stehen, kennt man hydrierte Abkömmlinge der Pyridinbasen. Das im Pfeffer vorgebildet enthaltene Piperidin (I) und das dem Schierling die Giftigkeit verleihende Coniin (II) seien hier angeführt; auch das die Kombination

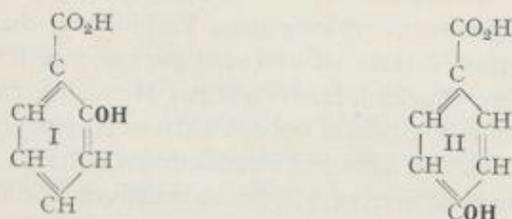


eines Kohlenstoffringes mit einem Stickstoffringe repräsentierende, als Eiweißspaltungsprodukt wichtige, übelriechende Indol:



Die Berechtigung der Strukturformeln für die organischen Verbindungen reicht, wie nicht eindringlich genug betont werden kann, immer nur so weit, wie für jeden einzelnen Fall ein genügendes experimentelles Beweismaterial für die Verkettung der Atome in der Verbindung durch Studium ihrer Metamorphosen, durch planmäßigen Abbau und durch synthetischen Aufbau erbracht worden ist. Willkürliche oder wenigstens nicht genügend gestützte Konstruktionen auf dem Papier, an denen es von Anbeginn nicht gefehlt hat und auch heute nicht fehlt, sind eher geeignet, den Fortschritt zu hemmen als zu fördern. Teilweise zurückgehalten ist die richtige Erkenntnis bezüglich des Baues der Kohlenstoffverbindungen durch den Umstand, daß man anfangs alle chemischen Formeln in die Ebene projizierte und der Vorstellung Vorschub leistete, es lägen die ein Molekül zusammensetzenden Atome unter allen Umständen in einer Ebene, und die C-Atome einer Kohlenstoffkette in einer geraden Linie, obgleich die Benutzung der Kekulé'schen Atommodelle geeignet gewesen wäre, vor einer solchen Annahme zu warnen. Die Folge davon war, daß man sich lange Zeit gewisse bestehende und mit der Theorie scheinbar unvereinbare Isomeriefälle nicht erklären konnte.

Man unterschied anfangs nur zwischen Bindungsisomerie und Stellungs- und Orts-Isomerie. Stellungs- oder Ortsisomerie. Bei der ersteren Art der Isomerie zeigen die in den isomeren Verbindungen enthaltenen Atome eine ganz verschiedene Art der Verkettung. Der Äthylester der Ameisensäure  $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$  ist isomer mit dem Methyl ester der Essigsäure  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_3$ ; im cyansauren Ammonium sind, wie oben schon gezeigt wurde, die Atome ganz anders angeordnet als im isomeren Harnstoff. In der Stellungs- oder Ortsisomerie ist die Art der Atomverknüpfung bei den Isomeren identisch, nur die relative Stellung eines Bestandteils im Molekül ist verschieden: Das Hydroxyl im Normal-Propylalkohol  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  steht an einem anderen Kohlenstoffatom als im Isopropylalkohol  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , das in der Salicylsäure (I) an einem andern Ort als in der Paraoxybenzoesäure (II).



Liegen nun aber die Atome einer Verbindung nicht alle in einer Ebene, Raum- oder Stereo-Isomerie. so sieht man a priori eine weitere, noch feinere Art der Isomerie als möglich voraus. Bei ganz gleicher Bindungsart und Ortsstellung der Atome im Molekül können nämlich, um ein möglichst einfaches Beispiel zu wählen, etwa 2 OH-Gruppen beide auf derselben Seite einer Ebene liegen, in der die Kohlenstoffatome des Moleküls sich befinden, oder auf beiden Seiten der Ebene

verteilt  $\begin{array}{cccc} \text{HO} & & \text{HO} & \text{HO} \\ | & & | & | \\ \text{C} & \dots\dots\dots & \text{C} & \text{C} & \dots\dots & \dots\dots & \text{C} \end{array}$  . Diese Art der Isomerie kann

man *Raumisomerie* nennen. Die mannigfaltigen und z. T. komplizierten Probleme, welche dieser Teil der chemischen Wissenschaft zu lösen hat, der nicht nur auf die Bindungsart und die relative Stellung der Atome Rücksicht nimmt, sondern auch auf die gegenseitige Lage der Bestandteile im Raum, wird jetzt als *Stereochemie* bezeichnet.

Frühzeitig entdeckte Isomeriefälle, für deren Vorhandensein die Strukturchemie keine genügende Erklärung fand (z. B. der der Fumar- und Maleinsäure, s. S. 230) haben später durch Annahme von *Raumisomerie* eine glatte Deutung gefunden.

Eine unumgängliche Vorbedingung für die Aufstellung und die Lösung der Aufgaben der Stereochemie war natürlich das Vorhandensein der Strukturchemie. Man mußte eine Vorstellung von der Art des Aufbaus eines Moleküls gewonnen haben, ehe man über die räumlichen Beziehungen der Atome diskutieren konnte. Daher sind die historisch relativ weit zurückliegenden ersten Beobachtungen über *Raumisomerie* zunächst ohne bestimmte Erklärung geblieben.

Die erste Quelle für stereochemische Betrachtungen ist aus den klassischen Arbeiten von Pasteur über die Modifikationen der Weinsäuren entsprungen (1860).

Pasteur.

Die natürlich vorkommende gewöhnliche Weinsäure dreht in wäßriger Lösung die Ebene des polarisierten Lichts nach rechts. Pasteur zeigte, daß es eine mit derselben Intensität nach links drehende Weinsäure gibt. In festem kristallisierten Zustand unterscheiden sich beide dadurch, daß bei den kristallographisch im übrigen identischen Kristallen gewisse hemiedrische Flächen bei der Rechtsweinsäure auf der rechten, bei der Linksweinsäure auf der linken Seite der Kristalle so liegen, daß beide Kristallarten als nicht zur Deckung zu bringende Spiegelbildformen zueinander erscheinen.

Pasteur zeigte weiter, daß aus einer Lösung gleicher molekularer Mengen von Rechts- und Linksweinsäure eine neue Verbindung, die Traubensäure kristallisiert, die optisch inaktiv ist und eine ganz andere Kristallform besitzt wie die Komponenten. Zugleich fand Pasteur Methoden, die es erlauben, die Traubensäure wieder in die beiden optisch aktiven Komponenten zu zerlegen. Chemisch verhalten sich nun diese drei verschiedenen Moleküle vollständig gleich, und dasselbe gilt von einer vierten, gleichfalls inaktiven Modifikation der Säure, die sich aber von der Traubensäure dadurch unterscheidet, daß sie sich nicht in optisch aktive Komponenten zerlegen läßt.

J. Wislicenus.

Ein analoger Fall, wie ihn die Weinsäure aufweist, wurde 1873 durch Joh. Wislicenus an der Milchsäure konstatiert, und Wislicenus hat es zum erstenmal klar ausgesprochen, daß man sich die Verschiedenheit solcher optisch isomerer Substanzen von gleicher Strukturformel nur durch verschiedene Lage der Atome im Raum erklären könne.

1874 entwickelte dann van't Hoff die Ansichten, welche die Grundlage für alle stereochemischen Betrachtungen geworden sind. Ähnliche Ansichten äußerte zu derselben Zeit Le Bel.

Die Grundlage dieser Anschauungen ist folgende: Wenn ein Kohlenstoffatom durch Vermittlung der ihm innewohnenden Valenzkräfte vier andere Atome bindet, so liegt es mit diesen nicht in einer Ebene, sondern es findet eine derartige räumliche Verteilung statt, daß, wenn man sich das Kohlenstoffatom in den Schwerpunkt eines regulären Tetraeders eingesetzt denkt, die vier mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Einzelatome in den Ecken dieses regulären Tetraeders liegen. (Diesen Bedingungen entspricht, wie an anderer Stelle (S. 217) schon hervorgehoben wurde, das Kekulé'sche Atommodell.)

Macht man nun diese Annahme, so zeigt sich, daß, wenn ein Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Atomen (oder Radikalen) a, b, c, d verbunden ist, zwei verschiedene Anordnungen möglich sind, die sich nicht zur Deckung bringen lassen und sich verhalten wie Bild und Spiegelbild.



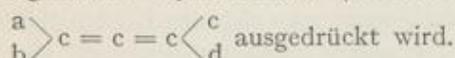
Damit erklärt sich nun die Tatsache, daß (wie zuerst Biot 1816 nachgewiesen hat) eine Reihe von Substanzen existieren, die optisch aktiv sind, und wie das Pasteur für die Weinsäure zeigte, in zwei Modifikationen auftreten, von denen die eine ebenso stark rechtsdrehend ist, wie die andere linksdrehend, die im übrigen aber chemisch genau dieselbe Struktur besitzen: Diese Substanzen verhalten sich eben tatsächlich wie Bild und Spiegelbild zueinander.

Das erhellt besonders auch aus folgender Tatsache. In kristallisiertem Zustand weisen solche optisch verschiedenen Modifikationen desselben Stoffes häufig eine sog. enantiomorphe Kristallgestalt auf, d. h. es zeigen sich an den Kristallen hemiedrische Flächen, die bei der rechtsdrehenden Modifikation auf der entgegengesetzten Seite liegen wie bei der linksdrehenden: es treten also nicht zur Deckung zu bringende Spiegelbildformen auf.

Ein System, das den eben erwähnten Bedingungen entspricht, nannte van't Hoff ein asymmetrisches, und ein Kohlenstoffatom, das mit vier verschiedenen Bestandteilen verknüpft ist, wurde auch kurz als asymmetrisches Kohlenstoffatom bezeichnet.

Die Annahme, daß die optische Aktivität an die Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Molekül geknüpft sei, konnte sich zur Zeit der Aufstellung der Theorie nur auf eine ziemlich geringe Zahl von Beispielen stützen (Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Amylalkohol, einige Zuckerarten usf.), seitdem ist jeder Zweifel an der Richtigkeit der von van't Hoff gemachten

Voraussetzung geschwunden, da zahllose Untersuchungen sie bestätigt haben. Nur hat in neuester Zeit die Theorie insofern eine Erweiterung erfahren (die aber van't Hoff auch schon in Rechnung gezogen hatte), als nachgewiesen worden ist, daß optische Aktivität auch eintreten kann, wenn, ohne daß ein einzelnes asymmetrisches Atom anwesend zu sein braucht, überhaupt die Molekularfiguration asymmetrisch (enantiomorph) ist, wie es durch das Schema



An sehr zahlreichen Beispielen ist auch weiter festgestellt, daß eine optisch inaktive Substanz von gewöhnlich abweichenden Eigenschaften entsteht, wenn man gleiche molekulare Mengen der rechts (*d*) und links (*l*) Modifikation in Lösung mischt. Diese Erscheinung hat man Racemie genannt, in Anlehnung an den Namen der Traubensäure (Acidum racemicum), deren Entstehung durch Kombination aus Rechts- und Linksweinsäure von Pasteur zuerst nachgewiesen war.

Racemie.  
Zerlegung racemischer Verbindungen in die Komponenten.

Die Prinzipien, die Pasteur schon benutzt hatte, um eine optisch inaktive, racemische Verbindung in ihre optisch aktiven Komponenten zu zerlegen, sind mit großem Vorteil nun auch zur Spaltung solcher Verbindungen angewandt worden, die man zunächst nur in der inaktiven Form kannte, die aber ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten und von denen man daher voraussetzen mußte, daß sie in optisch aktiven Modifikationen existenzfähig sein würden. Das war aus folgendem Grunde noch von Bedeutung. Es gelang nicht, auf rein synthetischem Wege zu aktiven Verbindungen zu gelangen, wenn die künstlich erhaltenen Verbindungen bezüglich ihrer Struktur auch allen Voraussetzungen für optische Aktivität entsprachen. Die Erklärung dafür war die, daß bei der künstlichen Bildung der Substanzen die Bedingungen für Entstehung der rechts- und linksdrehenden Modifikationen so gleichartig sind, daß beide in derselben Menge entstehen. Infolgedessen muß man dann immer den racemisch-inaktiven Körper erhalten. Wenn diese Betrachtung richtig war, so mußte aber eine Zerlegung solcher Moleküle in die optisch aktiven Komponenten möglich sein, und dazu bewährten sich nun eben die Pasteurschen Methoden, die nach einigen Richtungen noch Erweiterung erfahren haben.

Von den Spaltungsmethoden beruhen die wichtigsten auf folgenden Prinzipien:

1. Wenn es sich um Spaltung von Racemverbindungen saurer oder basischer Natur handelt, kann man eine Salzbildung mit aktiven Basen oder Säuren herbeiführen, die mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten. Es können aus den Komponenten des Racemkörpers dann Salze entstehen, die nicht mehr Spiegelbildformen voneinander sind, und sofern sich diese durch Löslichkeit unterscheiden, ist die Möglichkeit der Trennung gegeben.

2. Die Eiweißstoffe organisierter Gebilde sind optisch aktiv, und die Erfahrung hat gezeigt, daß diese aus Racemverbindungen nur eine der Komponenten zu assimilieren vermögen, falls sie überhaupt imstande sind, den vor-

liegenden chemischen Stoff anzugreifen. So beobachtete schon Pasteur, daß, wenn eine Lösung von traubensaurem Ammonium schimmelt, sie optisch aktiv wird, indem die Rechtskomponente mit dem Wachstum des Pilzes schwindet und linksweinsaures Ammonium übrig bleibt. Schimmelkulturen von *Penicillium glaucum* in eine Racemverbindung ausgesät, bewirken demgemäß unter Umständen eine Spaltung, bei der allerdings die eine Komponente verloren geht. Auch organisierte Fermente vermögen ähnliches zu leisten. Bei Gärungen kommt dann nur eine der aktiven Komponenten einer Racemverbindung zur Vergärung.

Diese Methode pflegt man als biochemische Methode zu bezeichnen.

3. Die Rechts- und Linksformen einer Verbindung liefern beim Zusammenkristallisieren nicht immer Mischkristalle von besonderen Eigenschaften, sondern manchmal auch nur mechanische Gemenge, oder es kann die Entstehung von Racemformen auf bestimmte Temperaturgebiete beschränkt sein. Dieser Fall liegt z. B. beim traubensauren Natriumammonium vor, aus dessen Lösungen sich unterhalb 27° Gemische von rechts- und linksweinsaurem Natriumammonium ausscheiden, deren Kristalle man mechanisch trennen kann, indem man bei der Auslese die an den Kristallarten verschieden liegenden charakteristischen hemiedrischen Flächen als Kennzeichen benutzt. Auf diesem Wege gelang es Pasteur die Traubensäure in Rechts- und Linksweinsäure zu spalten.

Sobald in einer Verbindung mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome auftreten, wächst in der Regel die Zahl der von der Substanz möglichen Raumisomeren, denn jedes asymmetrische Kohlenstoffatom kann bestimmend auf die Konfiguration des Moleküls wirken. Ein bekanntes Beispiel dafür bieten die Zuckerarten.

Z. B. schließt das Traubenzucker-(Glucose-) Molekül vier asymmetrische Kohlenstoffatome ein, die in der folgenden Formel durch fetten Druck ausgezeichnet sind:  $\text{HO}_2\text{C} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COH}$ . Bei den Verbindungen der Zuckergruppe ist die Zahl der Raumisomeren daher sehr groß. Ihre Aufklärung verdanken wir den ausgedehnten und bahnbrechenden Arbeiten von Emil Fischer.

Ohne daß es möglich ist, diesen komplizierten Erscheinungen an dieser Stelle weiter nachzugehen, muß doch noch auf eine Tatsache hingewiesen werden, die bei Gelegenheit der Beobachtungen über die Isomerieverhältnisse bei der Weinsäure auch schon von Pasteur aufgefunden ist, nämlich die Existenz einer inaktiven, im Gegensatz zur Traubensäure nicht spaltbaren Weinsäure. Die Weinsäure enthält in ihrem Molekül zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, besitzt dabei aber, wie die Strukturformel zeigt, einen völlig symmetrischen Bau:  $\text{HO}_2\text{C} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CO}_2\text{H}$ . Ist die Raumordnung der Bestandteile nun so, daß beide asymmetrische Kohlenstoffatome entweder die Rechts- oder die Linksdrehung veranlassen, so entstehen die beiden entgegengesetzt drehenden aktiven Weinsäuren. Ist die Anordnung im Molekül aber eine derartige, daß das eine Kohlenstoffatom die Rechtsdrehung, das andere Linksdrehung bewirken würde, so findet eine innere Kompen-

sation statt, und das Molekül bleibt optisch wirkungslos. Da die in der optischen Wirkung sich neutralisierenden Komponenten hier das Molekül aufbauen, kann von einer Spaltung in zwei verschiedene optisch aktive Substanzen natürlich keine Rede sein. Dies Beispiel zeigt, daß bei Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen neben den inaktiven Racemformen auch nicht spaltbare inaktive Modifikationen werden auftreten können, sobald das Molekül symmetrischen Bau besitzt.

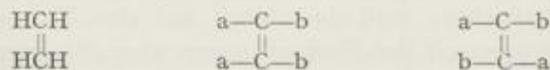
Neben den raumisomeren Formen einer Verbindung, die auf die Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms zurückgeführt werden können (bzw. auf den Enantiomorphismus des Moleküls), hat man noch Raumisomere anderen Charakters kennen gelernt, die sich nur bei Verbindungen finden, die eine Äthylenbindung im Molekül aufweisen.

Geometrische  
Isomerie.

Die erste Klarlegung solcher Isomerieerscheinung, die man auch als geometrische Isomerie bezeichnet, verdanken wir Joh. Wislicenus, der 1887 die Konsequenzen zog, die sich ergeben, wenn man unter Anwendung des Tetraedersymbols für den Kohlenstoff die Verbindungen betrachtet, die eine sog. Doppelbindung (Äthylenbindung) aufweisen. Eine derartige Bindung kann im Modell durch Aneinanderlegung zweier Tetraederkanten wiedergegeben werden:



Nimmt man ein derartiges System als stabil an, so erkennt man sofort, daß bei dem Herantreten von je zwei gleichartigen Bestandteilen an die Kohlenstoffatome zwei Raumisomere gleicher Struktur möglich werden. Am einfachsten verdeutlicht man sich diese Isomeren, von der Strukturformel für Äthylen ausgehend, in folgenden Projektionen:



d. h. denkt man sich senkrecht zur Ebene des Papiers durch die Kohlenstoffatome des Systems eine Ebene gelegt, so können die beiden Bestandteile a und b entweder auf derselben Seite oder auf verschiedenen Seiten dieser Ebene liegen. Die erste Stellung hat man die cis-Stellung, die zweite die trans-Stellung genannt.

Diese Auffassung gibt eine vollständige Erklärung für die Ursache der bis dahin unerklärten Isomerie zwischen der Maleinsäure  $\begin{array}{c} \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \parallel \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \end{array}$  und Fumarsäure  $\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C} - \text{CH} \\ \parallel \\ \text{C} \cdot \text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ . Sie hat sich des weiteren sehr fruchtbar für die

Deutung analoger Fälle, namentlich auch für das Verständnis der komplizierten Verhältnisse erwiesen, die man bei den ungesättigten zyklischen Verbindungen antrifft deren Erörterung aber zu sehr in das Detail der Isomeriefragen der organischen Körper führen würde. Ebenso muß auf ein näheres Eingehen darauf verzichtet werden, wie diese Art der Raumbetrachtung von Werner und Hantzsch auch auf Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen ausgedehnt und zur Erklärung von Isomerieerscheinungen benutzt wurde, die z. B. bei den Oximen und Diazoverbindungen sich beobachten lassen. Hier wurde zur Unterscheidung der Raumkonfigurationen, wie z. B.:

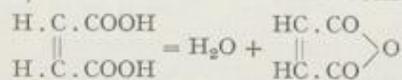


## Benzaldoxim

die Bezeichnung syn- und anti-Form eingeführt.

Einen unmittelbaren Nutzen brachten die neu gewonnenen Anschauungen über räumliche Isomerie den Chemikern, indem sie das Verständnis für das charakteristische Verhalten mancher Verbindungen eröffneten.

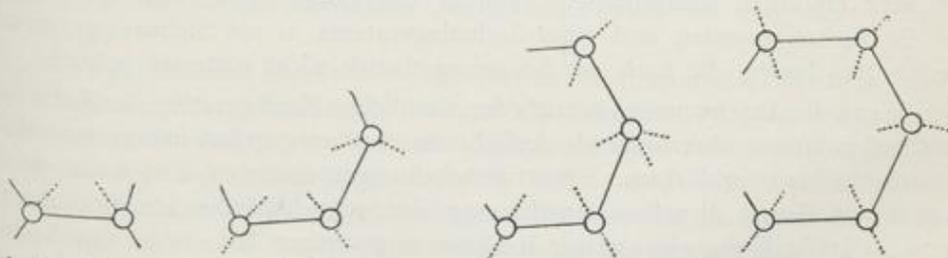
Knüpfen wir an die eben erörterten Unterschiede der Konfiguration der Maleinsäure und der Fumarsäure an, so wird nun klar, warum nur die erstere Säure, nicht aber die Fumarsäure leicht unter Wasserabspaltung ein Anhydrid gibt. In der Maleinsäure liegen nämlich die beiden Carboxylgruppen räumlich nahe, und der Wasseraustritt vollzieht sich leicht:



Bei der Fumarsäure verhindert die im Molekül räumliche Entfernung der Gruppen die Reaktion.

Ganz neue Einblicke in das Wesen vieler chemischer Reaktionen eröffneten sich, als man auf Grund der neu gewonnenen Vorstellungen die Gestalt eines Moleküls sich vergegenwärtigte, das eine Anzahl von Kohlenstoffatomen in sog. kettenförmiger Anordnung enthält.

Hatte man sich bis dahin eine solche Kette geradlinig gedacht, so mußte man bei Benutzung der tetraedrischen Modelle zu einer ganz anderen Vorstellung von der Gestalt der Moleküle gelangen. Bei der Aneinanderreihung mehrerer Atommodelle ergibt sich nämlich folgendes Bild:



d. h. mit wachsendem Kohlenstoffgehalt nähert sich das Molekül immer mehr der Ringform und weist bei einem Gehalt von 5—7 Kohlenstoffatomen annähernd Ringform auf.

Theorie von  
Werner und  
Hantzsch.

Theorie der  
Ringbildung.

Nun war ersichtlich, warum bei bestimmter Stellung von Hydroxyl im Molekül so auffallend leicht unter Wasseraustritt Ringschluß erfolgt (wie es z. B. bei der Bildung der sogenannten Lactone zutrifft) und worauf ganz im allgemeinen die Bildung von Kohlenstoffringen zurückzuführen ist.

Inzwischen hatte man aber experimentell beobachtet, daß die Stabilität der Kohlenstoffringe je nach ihrem Kohlenstoffgehalt eine sehr verschiedene ist. Die Drei- und Vierringe (Tri- und Tetrazyklische Verbindungen)  $\triangle$  und  $\square$  sind viel unbeständiger und gehen sehr viel leichter in Kombinationen mit kettenförmiger Anordnung der C-Atome zurück, als die Fünf- und Sechsringe. Siebenringssysteme erweisen sich wieder unbeständiger, und Achtringsysteme sind nur noch schwer realisierbar. Ad. von Baeyer hat daraufhin eine „Theorie der Ringschließung“ gegründet, die auf folgender Basis beruht. Nach ihm wirken die vier Valenzen des Kohlenstoffs in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der (als Kohlenstoffatom gedachten) Kugel mit den Tetraederecken verbinden und welche miteinander einen Winkel von  $109^{\circ}28'$  ausmachen. Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Größe der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat. Diese Ablenkung aus der Normallage beträgt (bloß einfache C-Bindungen vorausgesetzt) beim Dreiring  $60^{\circ}$ , beim Vierring  $9^{\circ}44'$ , beim Fünfring  $0^{\circ}44'$ , beim Sechsring  $-5^{\circ}16'$ , beim Siebenring  $-9^{\circ}33'$  usf. Daraus wird gefolgert, daß das Fünfringsystem das beständigste sein und sich besonders leicht bilden muß, was den Tatsachen gut zu entsprechen scheint. Stehen im Ringsystem auch Doppelbindungen, so ändern sich die Spannungsverhältnisse, und man muß schließen, daß der Atomanordnung, wie sie im Benzol vorliegt, besondere Stabilität zukommen muß, was die Tatsachen ja auch vollständig bestätigen.

Die Baeyersche Hypothese hat sich bei den experimentellen Arbeiten über die zyklischen Verbindungen sehr förderlich erwiesen, bedarf jedoch in der vorliegenden Form mindestens der Einschränkung. Einerseits hat sich nämlich herausgestellt, daß die Stabilität der Ringsysteme nicht nur vom Umfang (also Kohlenstoffgehalt) des Ringes abhängt, sondern auch von den Gruppen, die an den Ringkohlenstoffatomen stehen. Andererseits haben sich bei sehr einfachen Umformungen spontan Übergänge eines Fünfringsystems in ein Sechsringsystem und eines Sechsringsystems in ein Siebenringssystem beobachten lassen, die nach der Spannungstheorie nicht eintreten sollten.

Sterische  
Hinderungen

Wenn die Anschauungen betreffs der räumlichen Konfiguration der Kohlenstoffverbindungen überraschende Aufschlüsse darüber gegeben haben, weshalb manche früher unerklärbaren Isomerieerscheinungen eintreten, und wenn man weiter auf Grund derselben Anschauung eine sehr befriedigende Erklärung für eine große Reihe eigenartiger Reaktionen gewonnen hat, so ist durch sie endlich auch noch dafür ein Verständnis angebahnt, weshalb in manchen Fällen Reaktionen sich nicht verwirklichen lassen, deren Eintreten man (ohne Berücksichtigung der Raumverhältnisse) nach Analogie voraussetzen sollte.

Das Ausbleiben der zu erwartenden Reaktionen läßt sich dann häufig durch das Vorhandensein sterischer Hinderungen erklären, d. h. durch Hinderungen, die durch die Gestalt des Moleküls oder durch die Raumerfüllung der im Molekül enthaltenen Bestandteile bedingt werden.

So beruht die Unfähigkeit der Fumarsäure oder der Terephtalsäure ein Anhydrid zu liefern auf sterischer Hinderung, die durch Fernstellung der Hydroxyle in den Carboxylgruppen voneinander hervorgerufen wird (s. oben). Wenn aber das dem Campher im Verhalten im übrigen sehr ähnliche Fenchon bei gewissen Metamorphosen seinen Sauerstoff viel schwerer gegen komplizierte Radikale austauscht wie der Campher, so ist der Grund dafür in der gewissermaßen beengten Stellung der Carbonylgruppe im Fenchon zu suchen, deren Nachbarkohlenstoffatome keinen Wasserstoff tragen, sondern mit Kohlenstoffwasserstoffradikalen beladen sind.

Die gesamten Betrachtungen über den strukturellen Aufbau der Kohlenstoffverbindungen und über die räumliche Anordnung der Bestandteile eines Moleküls, auf Grund deren sich die organische Chemie im Verlauf der letzten Jahrzehnten entwickelt hat, haben zur stillschweigenden Voraussetzung, daß die Atome innerhalb des Moleküls sich in einer stabilen Gleichgewichtslage befinden. Nur unter dieser Voraussetzung hat die Darstellung der Moleküle durch starre Atommodelle (oder deren graphische Projektion in die Ebene, wie die Strukturformeln sie wiedergeben wollen) eine Berechtigung. Die Frage ist nun: sind die Beziehungen der ein Molekül aufbauenden Atome zueinander wirklich in dem durch unsere Strukturformeln ausgedrückten Sinne als unveränderlich anzusehen? Um diese Frage bestimmt beantworten zu können, müßten wir mehr, als es gegenwärtig der Fall ist, von der Natur der chemischen Verwandtschaftskräfte wissen und von den dynamischen Verhältnissen, durch die die Welt der chemischen Moleküle beherrscht wird. Einen Weiterbau unseres Wissens nach dieser Richtung müssen wir von der Zukunft erhoffen, die den Wert unserer heutigen Formelbilder und „Konstitutionsformeln“ aber voraussichtlich anders einschätzen wird, als es heute vielfach geschieht.

Unsere Theorie kann man mit einem Gerüst vergleichen, mit dessen Hilfe wir das große Gebäude der Chemie aufzurichten trachten. Steigt der Bau in die Höhe, so werden die unteren Etagen des Gerüsts überflüssig, wie denn das ganze Gerüst überhaupt nur Mittel zum Zweck ist und nicht Selbstzweck.

Daß die heutigen Strukturformeln, auch in ihrer räumlichen Deutung, noch recht unzulänglich sind, darüber belehren uns Erscheinungen, aus denen deutlich hervorgeht, daß der ein Molekül zusammensetzende Atomkomplex sich oft in so labiler Gleichgewichtslage befindet, daß es schwer zu bestimmen ist, welchem charakteristischen Verbindungstyp die Substanz, die durch die Formel dargestellt werden soll, zugerechnet werden muß. Die Erscheinungen, um die es sich hier handelt, hat man als Tautomerie oder Desmotropie bezeichnet. Ein klassisches Beispiel, das zur Erläuterung der Tatsache dienen kann, haben wir in Verbindungen von der Art des Acetessigesters. Diese Verbindung verhält

Tautomerie  
(Desmotropie).

sich bei manchen Metamorphosen wie ein gesättigtes Keton,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{—CH}_2\text{CO}_2\text{R}$ ,

bei manchen wie ein ungesättigter Alkohol,  $\text{CH}_3\text{—C}(\text{OH})=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{R}$ , Analoges

findet man bei vielen Verbindungen, in denen man das Vorhandensein der Gruppierung ( $\text{COCH}_2$ ) annehmen kann. Sie reagieren bald in der Ketoform  $\text{R}\cdot\text{COCH}_2\text{R}'$ , bald in der Enolform  $\text{R}\cdot\text{C}(\text{OH})=\text{CHR}'$ , durch welche Bezeichnungen man diese beiden Formen zu unterscheiden pflegt. Auch bei manchen andersartigen (z. B. stickstoffhaltigen) Gruppierungen treten entsprechende Erscheinungen ein. In manchen Fällen gelingt es zwar, die beiden isomeren Formen zu isolieren, in anderen ist das aber bisher nicht geglückt, und man ist daher genötigt, dem Molekül ein labiles Gleichgewicht zuzuschreiben, das sich in keiner bestimmten Strukturformel fixieren läßt.

Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der Konstitution.

Eine Hilfe bei der Entscheidung über die richtige Auffassung einer Verbindung bieten uns nun in vielen Fällen die Erfahrungen, die man im Verlauf der Arbeiten der letzten Jahrzehnte über die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften einer Substanz von ihrer Molekularstruktur und ihrer räumlichen Konfiguration gemacht hat. Wenn man auf diese Verhältnisse auch sehr frühzeitig das Augenmerk gerichtet hat, so bedurfte es doch der ungeheueren Anhäufung des experimentellen Materials, das in den letzten Jahrzehnten herbeigebracht ist, um die einschlägigen Gesetzmäßigkeiten herausfinden oder wenigstens auf eine genügend sichere Basis stellen zu können. Von den physikalischen Konstanten, die dabei eine besondere Rolle spielen, kommen namentlich folgende in Betracht:

1. Die Siedepunkte und Schmelzpunkte. Daß innerhalb einer homologen Reihe mit wachsendem Kohlenstoffgehalt die Siedepunkte proportional ansteigen, ist früher schon erwähnt. Das gilt aber nur, wenn man Verbindungen mit unverzweigter Kohlenstoffkette miteinander vergleicht. Eine Verzweigung der Kette bedingt bei gleichbleibendem Kohlenstoffgehalt ein Fallen des Siedepunkts, so daß bei Isomeren der Siedepunkt um so niedriger liegt, je verzweigter die Kohlenstoffkette ist. Ebenso kann die Ortsstellung einer Gruppe im Molekül den Siedepunkt wesentlich beeinflussen. Die Substitutionsprodukte kettenförmig angeordneter Kohlenwasserstoffe sieden um so niedriger, je mehr der Substituent gegen die Mitte des Moleküls rückt.

Merkwürdige Beziehungen treten auch manchmal zwischen der Konstitution und den Schmelzpunkten der Verbindungen hervor. Bei tertiären Alkoholen liegt z. B. im allgemeinen der Erstarrungspunkt erheblich höher, als bei den isomeren sekundären oder primären. Die trans-Modifikationen geometrisch isomerer Äthylenderivate pflegen höher zu schmelzen als die cis-Modifikationen, bei den racemisch inaktiven Körpern findet sehr häufig (nicht immer) dasselbe statt, im Vergleich mit den optisch aktiven Komponenten. In der Reihe der gewöhnlichen Fettsäuren schmelzen die mit paarer Anzahl an Kohlenstoffatomen höher als die folgenden Säuren mit unpaarer usf.

2. Die Dichten. Diese stehen in deutlicher Abhängigkeit vom Molekulargewicht, bei Isomeren tritt aber ebenso eine Abhängigkeit vom inneren Bau des Moleküls hervor.

3. Das Rotationsvermögen optisch aktiver Körper. Hier sind die Versuche, eine Abhängigkeit der Rotationsintensität vom Bau aufzudecken, bisher weniger erfolgreich gewesen. Als sicher darf gelten, daß beim Übergang einer gesättigten aktiven Verbindung in eine solche von geringerem Sättigungsgrad meist eine Verstärkung der Rotationsintensität eintritt.

4. Das Refraktions- und Dispersionsvermögen. Was diese Konstanten betrifft, so hat sich ihre Abhängigkeit von der Struktur der Moleküle mit besonderer Deutlichkeit ergeben, und ihre Feststellung ist zu einem kaum mehr entbehrlichen Hilfsmittel bei der Lösung mancher Konstitutionsfragen geworden. Das Brechungsvermögen einer Substanz in flüssigem Zustand ist eine additive Eigenschaft, d. h. sie setzt sich aus der Summe der Atomrefraktionen der das Molekül aufbauenden Elemente zusammen. Es hat sich aber ergeben, daß sowohl die Art der Bindung der mehrwertigen Elemente als auch — bei Kohlenstoffdoppelbindungen — die relative Lage der Bindungen im Molekül das Brechungsvermögen beeinflusst. Doppelt gebundener Sauerstoff hat ein höheres Brechungsäquivalent als einfach gebundener; Ketone zeigen daher ein höheres Brechungsvermögen als isomere Alkohole. Eine zwei Äthylenbindungen enthaltende Kohlenstoffverbindung zeigt ein merklich höheres Brechungsvermögen, wenn die beiden Äthylenbindungen benachbart (konjugiert) liegen, als wenn sie räumlich entfernt stehen usw. Noch größere Unterschiede zeigen sich z. T., wenn man das Dispersionsvermögen bindungsisomerer Substanzen miteinander vergleicht. Auf Grund dieser Tatsachen hat sich die optische Untersuchung der Kohlenstoffverbindungen zur Entscheidung von Konstitutionsfragen schon vielfach mit großem Vorteil verwerten lassen.

Die detaillierten Anschauungen über die Struktur der organischen Verbindungen und über die Abhängigkeit ihrer Eigenschaften von dieser Struktur konnten erst gewonnen werden, nachdem es durch Ausbildung der Methoden der Synthese gelungen war, in großem Umfange experimentelles Material herbeizuschaffen, das sich eignete, zur Lösung der einschlägigen Fragen zu dienen. Das Kapitel der Synthese von Kohlenstoffverbindungen besitzt für die Entwicklung der chemischen Theorie eine entsprechend große Bedeutung wie für die Entwicklung der chemischen Technik und erfordert daher eine besondere Betrachtung.

Noch im ersten Viertel des 19. Jahrhunderts glaubte man, daß bei dem Zustandekommen der unorganischen und der organischen chemischen Gebilde ganz verschiedene Kräfte wirksam seien und daß für den Aufbau der letzteren unbedingt eine besondere Kraft, die Lebenskraft, nötig sei. Berzelius schrieb in seinem Lehrbuch an der Stelle, wo er von den organischen Verbindungen zu sprechen beginnt: „In der lebenden Natur scheinen die Elemente ganz anderen Gesetzen zu gehorchen als in der toten. Die Produkte ihrer gegenseitigen

Methoden der  
Synthese.

Einwirkungen werden daher ganz anders als in dem Gebiet der unorganischen Natur. Die Ursache dieser Verschiedenheit zwischen dem Verhalten der Elemente in der toten Natur und in den lebenden Körpern zu entdecken, würde der Schlüssel zur Theorie der organischen Chemie sein. Sie ist indessen auf eine solche Weise verborgen, daß wir, wenigstens gegenwärtig, ohne alle Hoffnung sind, sie auszumitteln.“ Und daß diese Skepsis bei Berzelius auch dann noch nicht vollständig geschwunden war, nachdem Wöhler im Jahre 1828 die berühmte Umwandlung von cyansaurem Ammonium in Harnstoff gelungen war, geht daraus hervor, daß Berzelius nach Besprechung dieser Tatsache schreibt (1837): „Wenn wir aber auch in Zukunft mehrere solcher Produkte aus rein unorganischen Materien und von einer mit den organischen Produkten analogen Zusammensetzung entdecken sollten, so ist doch diese merkwürdige Nachahmung immer zu unbedeutend, als daß wir jemals hoffen dürften, organische Stoffe künstlich hervorzubringen und, wie es in den meisten Fällen in der unorganischen Natur gelingt, die Analyse durch die Synthese zu bestätigen.“ Über diese Punkte haben sich die Ansichten in der Folge aber vollständig gewandelt, und wenn wir zurückblicken, so erscheint die Zeitspanne sehr kurz, in welcher die Chemiker von der resignierten Anschauung des Berzelius zu der heute herrschenden stolzen Überzeugung gelangten, daß es keine von der Natur produzierte chemische Verbindung gibt, die die Chemie nicht lernen sollte künstlich aufzubauen, sei sie auch noch so kompliziert zusammengesetzt, wie etwa die Eiweißsubstanz des Tierkörpers. Nur darf man die Aufgaben, welche die synthetische Chemie zum großen Teil gelöst hat und zum weiteren gewiß noch restlos lösen wird, nicht mit dem Problem verwechseln: die Lebensvorgänge in den Organismen nachzuahmen und lebensfähige Zellen auf chemischem Wege zu erzeugen. In solcher Richtung sich bewegende Probleme gehören überhaupt nicht in das Gebiet der organischen Chemie, sondern in das der Physiologie. Die Mittel, welche der lebenden Zelle zur Produktion organischer Stoffe zur Verfügung stehen, sind uns — ungeachtet der Fortschritte unserer Kenntnisse über die Bedeutung und die Funktionen der Enzyme — fast noch ebenso unbekannt und rätselhaft, wie sie es zur Zeit von Berzelius waren.

Aber wenn es der Chemie auch noch nicht gelungen ist, der Natur ihre letzten Geheimnisse abzulauschen, und es dahingestellt bleiben muß, ob es überhaupt möglich ist, Leben auf chemischem Wege hervorzurufen, so hat die Chemie doch eben eigene und besondere Wege zu finden gelernt, um zu denselben Resultaten wie die lebende Natur zu gelangen, insoweit es sich um die synthetische Bildung, selbst sehr komplizierter kohlenstoffhaltiger Moleküle handelt. Ja, die Chemie leistet in dieser Richtung insofern sogar mehr als die lebende Zelle, als sie eine Unzahl von komplizierten Kohlenstoffverbindungen aufzubauen vermag, deren Bildung der lebenden Zelle nicht möglich ist, weil ihr die Einrichtungen zur Hervorbringung vieler Kombinationen fehlen, oder weil sie gewisse Elemente überhaupt nicht zu assimilieren vermag. Davon wird noch zu sprechen sein, wenn von den praktischen Erfolgen der organischen Chemie die Rede ist.

Was nun die Methoden betrifft, die zwecks des synthetischen Aufbaues organischer Verbindungen Verwertung finden können, so ist es zweckmäßig, zwei Abwandlungsarten zu unterscheiden. Man kann nämlich erstens aus einem gegebenen Stoff durch Umformung einen anderen darstellen bei gleichbleibendem Kohlenstoffgehalt, und man kann zweitens aus einer Verbindung mit gegebenem Kohlenstoffgehalt eine an Kohlenstoff reichere aufbauen. Ein solcher Vorgang (der das Gegenteil zu den früher besprochenen Abbaureaktionen darstellt) pflegt in engerem und eigentlichem Sinn als eine Synthese bezeichnet zu werden, falls die Anzahl der direkt miteinander verknüpften Kohlenstoffatome bei dem synthetischen Vorgang anwächst.

Die Metamorphosen, die man mit einer gegebenen Substanz vornehmen kann, ohne daß dabei der Kohlenstoffgehalt verändert wird, sind unendlich mannigfaltiger Art, und es muß genügen, an dieser Stelle sie durch wenige einfache Beispiele zu erläutern.

Da als Grundsubstanzen der organischen Chemie die Kohlenwasserstoffe zu gelten haben, also die Verbindungen, in denen die an den Kohlenstoffkomplexen zur Geltung kommenden Kohlenstoffaffinitäten lediglich durch Wasserstoffatome abgesättigt sind, so wird man auch bei der Betrachtung der Umformungsmöglichkeit von den Kohlenwasserstoffen ausgehen dürfen.

In einem Kohlenwasserstoff kann man durch direkte Substitution Wasserstoff durch Halogen (Chlor, Brom) ersetzen, das Halogen dann durch Behandlung mit Kali herausnehmen und dafür Hydroxyl einführen. So kann man vom Äthan zum Äthylalkohol gelangen  $\text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . Durch Oxydation geht der Äthylalkohol leicht in Aldehyd und dann in Essigsäure über  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ . All diese Prozesse kann man aber auch umkehren, d. h. die Essigsäure durch Reduktion in Aldehyd und Alkohol verwandeln, den Alkohol durch Umsetzung mit Chlorwasserstoff in Chloräthyl, von Chloräthyl gelangt man durch Rückwärtssubstitution von Cl durch H zum Äthan zurück. Die Essigsäure kann man durch Austausch von OH gegen Chlor (bei Wechselwirkung mit Chlorphosphor) in das Chlorid verwandeln, das Chlorid in das Amid, das Amid durch Wasserentziehung (mit Phosphorpentoxyd) in ein sogen. Nitril, das Nitril durch Wasserstoffzufuhr in eine Base:  $\text{CH}_3\text{COCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C:N} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ . Zur Hervorbringung von Substitutionsprodukten geben sich besonders leicht die Benzolkohlenwasserstoffe her. Unter dem Einfluß der Salpetersäure entstehen aus ihnen die Nitroverbindungen, bei Einwirkung von Schwefelsäure die Sulfonsäuren:  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{NO}_3\text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ;  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ . Nitrobenzol liefert bei der Reduktion Anilin:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 6\text{H} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , die Sulfonsäure mit schmelzendem Kali das Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} + \text{KOH} = \text{SO}_3\text{KH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ . Anilin und Phenol lassen sich durch unabschbare Reihen von Reaktionen weiter abwandeln.

Eine besondere Beachtung verdienen unter den Metamorphosen auch die Anlagerungs- und Abspaltungsreaktionen, die uns z. T. das Verständnis

dafür vermittelt haben, weshalb manche Verbindungen so sehr zur Isomerisation neigen.

Die Verbindungen, die eine mehrfache Kohlenstoffbindung enthalten, sind, wie schon an anderer Stelle erörtert wurde, additionsfähig.

Halogen, Säuren, Wasser werden von ihnen aufgenommen. So kann man vom Äthylen  $\text{CH}_2 : \text{CH}_2$  zum Dichloräthan, zur Äthylschwefelsäure, zum Alkohol gelangen:  $\text{CH}_2 : \text{CH}_2 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ ;  $\text{CH}_2 : \text{CH}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ ;  $\text{CH}_2 : \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , umgekehrt gibt Alkohol mit Wasser entziehenden Mitteln wieder Äthylen. Geht man nun vom Propylalkohol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  aus, so kann man aus diesem durch Wasserabspaltung zum Propylen  $\text{CH}_3\text{CH} : \text{CH}_2$  kommen und sieht, daß das Propylen durch Wasseraddition in zwei Isomere übergehen kann, in den Isopropylalkohol  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{H} \end{array}$  und den Normalpropylalkohol  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$ , je nach der Art, wie sich Wasser anlagert. Häufig entstehen bei derartigen Vorgängen nun in der Tat gleichzeitig Isomere, und den Normalpropylalkohol kann man durch Behandlung mit Schwefelsäure zu Isopropylalkohol isomerisieren, wobei als Zwischenphase die Entstehung von Propylen anzunehmen ist. Um beide Isomere gesondert herzustellen, dienen aber besondere synthetische Wege. Den Isopropylalkohol erhält man rein durch Reduktion des Acetons  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ , den Normalpropylalkohol durch die üblichen Umformungen, z. B. aus Normalpropylchlorid und Kali:



Schließlich mag noch eine einfache Metamorphose von kettenförmigen (azyklischen) in zyklische Verbindungen und die Umkehr der Reaktion Erwähnung finden. Trimethylenbromid  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  verwandelt sich bei der Einwirkung von Natrium in Zyklotrimethylen  $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2$ , dieses durch JH in Propyljodid  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{J}$ .

Das Studium derartiger Umwandlungen, für die hier nur die einfachsten und elementarsten Beispiele herausgegriffen werden konnten, seitens einer großen Reihe von Chemikern hat zu dem gegenwärtigen gewaltigen Ausbau der organischen Chemie geführt.

Betrachten wir nun von allgemeinen Gesichtspunkten aus die Methoden, welche zu dem Aufbau kohlenstoffreicherer Verbindungen aus kohlenstoffärmeren führen, d. h. zu den eigentlichen Synthesen, die man auf Grund der herrschenden Anschauung kurz als Methoden zur Kohlenstoffverknüpfung bezeichnen könnte.

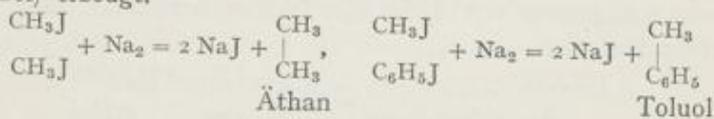
Die meisten zu dem Zweck benutzbaren Methoden beruhen auf dem Prinzip, daß in einem geschlossenen Molekül durch Herausnahme von Bestandteilen Lücken geschaffen werden, also — wie man sich auszudrücken pflegt — ungesättigte Radikale. Da die Verbindungsenergie des Kohlenstoffatoms unbefriedigte Affinitäten im allgemeinen nicht bestehen läßt, so kommt es dann zu einer gegenseitigen Verknüpfung von Kohlenstoffatomen verschiedener

Moleküle, je nach den gegebenen Umständen durch Vermittlung einer oder mehrerer Valenzen.

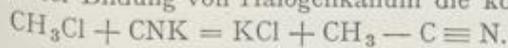
Praktisch kommen dabei hauptsächlich folgende an einigen Beispielen zu erläuternde Verfahren in Betracht.

1. Aus halogenisierten Verbindungen (die im allgemeinen nach den Substitutionsmethoden leicht zu erhalten sind) wird durch Vermittlung von Metall das Halogen herausgerissen.

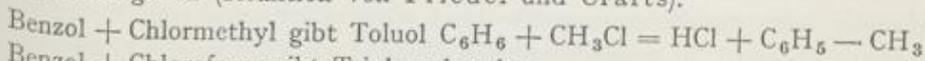
Z. B. aus Jodmethyl wird durch Einwirkung von metallischem Natrium Äthan, aus einem Gemisch von Jodbenzol, Jodmethyl und Natrium wird Toluol (Methylbenzol) erzeugt.



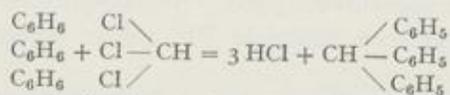
Bei Einwirkung von Cyankalium auf halogenisierte Verbindungen entstehen unter Bildung von Halogenkalium die kohlenstoffreicheren Cyanverbindungen:



2. Bei Gegenwart von Katalysatoren (namentlich Aluminiumchlorid oder -bromid) wirken Halogenverbindungen z. B. auf Benzolkohlenwasserstoffe (oder deren Derivate) so ein, daß das Halogen des halogenhaltigen Moleküls mit Wasserstoff aus dem halogenfreien austritt und die entstandenen Radikale zusammengehen (Reaktion von Friedel und Crafts).



Benzol + Chloroform gibt Triphenylmethan

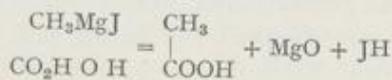


Acetylchlorid + Benzol gibt Acetophenon  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{COCl} = \text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ .

Tetrabromäthylen und Benzol bilden Anthracen



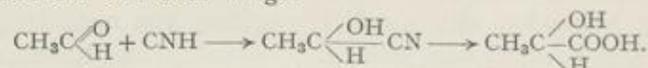
3. Bei der Einwirkung von Zink oder Magnesium auf Halogensubstitutionsprodukte können sehr reaktionsfähige Verbindungen entstehen, die man nicht nur zu mannigfachen Metamorphosen, sondern auch zu Synthesen benutzen kann (Reaktionen von Saytzeff und Grignard). Jodmethyl und Magnesium gibt Jodmethylmagnesium  $\text{CH}_3\text{J} + \text{Mg} = \text{CH}_3\text{Mg} - \text{J}$ . Dieses setzt sich mit  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  unter Bildung von Essigsäure um:



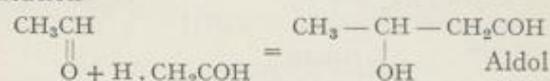
4. Eine sehr wichtige Rolle spielen in bestimmten Fällen die Synthesen durch Oxydation, bei denen der Sauerstoff dadurch ungesättigte Radikale schafft, daß er Wasserstoff aus den Verbindungen herausreißt. Ein einfaches Beispiel bietet die Entstehung des Diphenyls aus Benzol beim Erhitzen mit Bleioxyd:  $2 \text{C}_6\text{H}_6 + \text{PbO} = \text{H}_2\text{O} + \text{Pb} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

5. Synthesen durch Anlagerung können dadurch zustande kommen, daß ein mit Kohlenstoff verknüpftes mehrwertiges Element (meist Sauerstoff) sich mit einem Teil der Bindungen vom Kohlenstoffatom löst und auf diese Weise ein ungesättigter Komplex entsteht. Zu dieser Reaktion neigen vor allen Dingen Aldehyde und Ketone.

Der Aufbau der Milchsäure aus dem Aldehyd erfolgt z. B. unter Vermittlung der Blausäure auf dem Wege:



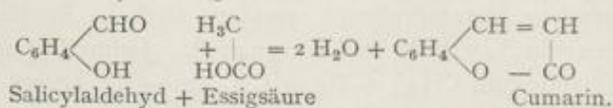
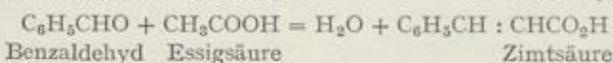
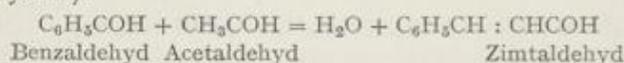
Die Aneinanderlagerung von Aldehydmolekülen bezeichnet man gewöhnlich als Aldolkondensation



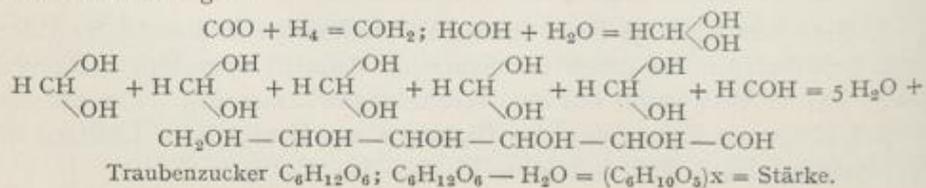
6. Wohl die ausgedehnteste praktische Anwendung wird von einer Art der Synthese gemacht, die man als Kondensation zu bezeichnen pflegt.

Unter Kondensation in engerem Sinne versteht man den Zusammentritt verschiedener Moleküle unter Austritt von Wasser. Dieser letzten Reaktion geht häufig eine Additionssynthese (s. Nr. 5) voraus, ohne daß das Zwischenprodukt sich isolieren läßt, oder als solches eine Bedeutung besitzt. Bei diesen Vorgängen wird der Wasseraustritt durch Gegenwart eines sog. Kondensationsmittels (d. h. wasserbindenden Mittels, wie Chlorzink, Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid, Ätznatron) wesentlich erleichtert und befördert. Als typische Beispiele für solche Kondensationssynthesen können folgende dienen:

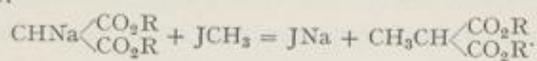
Die von Perkin sen. zuerst ausgeführte Synthese zwischen aromatischen Aldehyden und aliphatischen Aldehyden oder Säuren (durch Vermittlung von Essigsäureanhydrid):



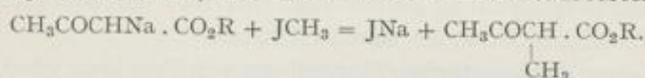
Die Zuckersynthese aus Formaldehyd, bzw. Formaldehydhydrat, die uns ein Bild von der Entstehungsmöglichkeit von Zucker und Stärke aus Kohlensäure in den Pflanzen gibt:



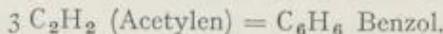
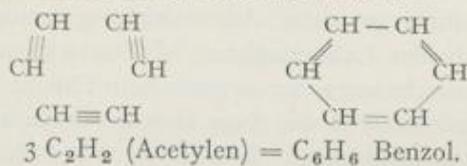
7. Mit Hilfe von Verbindungen, die es erlauben, in ihnen an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff durch metallisches Natrium zu ersetzen, kann man zahlreiche Synthesen vornehmen; die wichtigsten mit Hilfe des Acetessigesters und des Malonsäureesters. Natriummalonsäureester und Jodmethyl gibt Isobernsteinsäureester.



Der Acetessigester kann in den beiden tautomeren Formen reagieren (s. S. 234): a)  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{R}$  und b)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}) : \text{CHCO}_2\text{R}$  und läßt sich auch für die mannigfaltigsten Kondensations- und Spaltungsreaktionen benutzen. Die Natriumverbindung reagiert wie  $\text{CH}_3\text{COCHNa} \cdot \text{CO}_2\text{R}$  und erlaubt in ähnlicher Weise Homologe aufzubauen, wie es der Natriummalonsäureester tut.



8. Hohe Temperatur kann in mehrfacher Weise die Ursache für synthetische Vorgänge werden: a) kann partielle Dissoziation erfolgen, und die entstandenen ungesättigten Bestandteile können daraufhin neue Kombinationen eingehen, z. B. Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  gibt bei hoher Temperatur Diphenyl  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ :  $2 \text{C}_6\text{H}_6 = 2 \text{H} + \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5$ . Methan gibt Äthylen und Acetylen:  $2 \text{CH}_4 = 2 \text{H} + \text{CH}_2 : \text{CH}_2 = \text{H}_2 + \text{CH} : \text{CH}$ ; b) Substanzen mit mehrfacher Kohlenstoffbindung können zur Polymerisation kommen, indem die sich bei höherer Temperatur lösenden Affinitäten sich in anderer Weise ausgleichen. Acetylen polymerisiert sich bei hoher Temperatur zu Benzol



Da nun Acetylen sich aus Kohlenstoff und Wasserstoff, sowie aus Calciumcarbid erhalten läßt, (das seinerseits aus Kohlenstoff und gebranntem Kalk gewinnbar ist),  $\text{CaC}_2 + \text{OH}_2 = \text{CaO} + \text{C}_2\text{H}_2$ , so hat man eine Synthese von Benzol aus den Elementen in der Hand.

9. Auf elektrolytischem Wege kann man zahlreiche Synthesen hervorbringen, sofern bei der Elektrolyse vorübergehend ungesättigte Radikale entstehen. Grundlegende Beispiele liefert die Zerlegung der Salze der Fettsäuren unter Bildung von Kohlenwasserstoffen:  $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na} = 2 \text{Na} + 2 \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_5$ .

10. Synthesen unter dem Einfluß von Licht, das bei der synthetischen Arbeit der lebenden Pflanzen eine so große Rolle spielt, sind bisher erst in geringem Umfang verwirklicht worden. Daß auch dieser Weg für die organische Chemie gangbar ist, lehren immerhin Versuche von Ciamician und Anderen.

Die geschickte Benutzung der synthetischen Methoden und der Metamorphosen hat der organischen Chemie zu ihren großen in die Augen fallenden Erfolgen verholfen. Aber diese Erfolge sind nur dadurch möglich gewesen,

daß man sich mit dem Ariadnefaden der Theorie in dem Gewirr der Erscheinungen zurechtzufinden gelernt hatte. Andererseits hat das synthetische Experiment immer wieder den Prüfstein abgegeben für die Zulässigkeit der Theorie; denn wie schon früher bemerkt wurde, konnte nur das Experiment darüber entscheiden, ob die von der Theorie vorhergesehenen Isomeriefälle tatsächlich existieren, und zwar weder in größerer noch in geringerer Zahl, als die Theorie es verlangt.

Nachdem die nötigen theoretischen Grundlagen gesichert und die Methodik des Aufbaues und der Umformungen der Kohlenstoffverbindungen einmal auf die jetzige Höhe gebracht worden sind, ist man in der Lage, auch sehr komplizierte organische Substanzen künstlich aufzubauen, sobald durch die früher geschilderte analytische Arbeit über den Bau der herzustellenden Verbindung ein Zweifel nicht mehr obwalten kann.

Die Tatsachen der künstlichen Herstellung von Traubenzucker, von Coniin, von Alizarin, von Indigo, von Vanillin, von Campher, von Kautschuk usw. sprechen dafür, wie weit die organische Chemie sogar bereits mit der lebenden Zelle in der Herstellung von solchen Stoffen konkurrieren kann, von denen man früher glaubte, daß sie einer künstlichen Herstellung überhaupt für immer unzugänglich bleiben würden. Es ist eine ansehnliche Summe von Arbeit, die bewältigt worden ist von der Synthese des Harnstoffs durch Wöhler an (im Jahre 1828) bis zur Herstellung der den Eiweißkörpern schon verwandten Polypeptide durch E. Fischer. Man kennt jetzt ungefähr 150 000 organische Verbindungen und ihre Zahl wächst jährlich um einige Tausende weiter an. Das Werkzeug aber, das diese gewaltige Arbeitsleistung ermöglicht hat, stammt aus den wissenschaftlichen Laboratorien. Wollen wir nun die praktischen Konsequenzen des Aufschwungs der organischen Chemie kennen lernen, so müssen wir den Einfluß näher in das Auge fassen, den sie auf die Entwicklung anderer Wissenschaften und auf die Entfaltung der Industrie ausgeübt hat.

Einfluß der organischen Chemie auf Entwicklung der Tier- und Pflanzenphysiologie.

Aus den Fortschritten der organischen Chemie hat naturgemäß die Wissenschaft besonderen Vorteil gezogen, die sich mit den Vorgängen im lebenden Organismus zu befassen hat: die Tier- und die Pflanzenphysiologie. Das wird an einer anderen Stelle dieses Werkes eine eingehende Beleuchtung finden. Hier kann nur kurz darauf hingewiesen werden, wie seit den Tagen, in denen in den vierziger Jahren des vorigen Jahrhunderts Liebig seine bahnbrechenden Werke über die Anwendung der organischen Chemie auf Physiologie, Pathologie und Landwirtschaft veröffentlichte und darin zuerst zeigte, wie großen Nutzen die damals noch ganz jugendliche organische Chemie diesen Disziplinen zu bringen vermöchte, die Bedeutung der organischen Chemie für sie stetig angewachsen ist. Es ist nicht nur analytisch die Zusammensetzung unserer Hauptnahrungsmittel, der Fette, Kohlehydrate und Eiweißstoffe genau festgestellt, sowie ihre Differenzierung in zahlreiche Untergruppen gelungen, so daß wir feste und flüssige Fette, Traubenzucker, Milchzucker, Rohrzucker, Stärke und Glycogen, Albumine, Globuline, Fibrine, Peptone, Casein und

Glutin und viele andere genau zu unterscheiden gelernt haben. Unsere Kenntnisse vom Vorkommen bestimmter organischer Verbindungen im Tier- und Pflanzenkörper haben auch große Fortschritte gemacht, und namentlich hat man begonnen zu verstehen, durch welche Prozesse sich viele der im Organismus auftretenden Stoffe in Lebewesen bilden können und welche Bedeutung ihnen zukommt. Der berühmten Synthese des Harnstoffs aus Ammoniumcyanat durch Wöhler ist die für das Verständnis seiner Bildung im Tierkörper viel wichtigere Synthese aus Kohlensäure und Ammoniak bei Gegenwart bestimmter Enzyme gefolgt, deren Bedeutung für die im Tier- und Pflanzenkörper sich abspielende Synthese komplizierter Verbindungen aus einfachen überhaupt immer klarer hervortritt. Ausgedehnte Studien liegen vor über das Schicksal, das Nahrungsmittel, Heilmittel, Gifte und überhaupt die mannigfaltigsten chemischen Stoffe im Tierkörper erfahren, und man ist z. B. zu bestimmten Vorstellungen darüber gelangt, wie komplizierte Verbindungen, die wir mit der Nahrung zu uns nehmen, bei den Verdauungsvorgängen zerfallen, damit der Organismus aus den Bruchteilen neue Moleküle aufbauen kann, die er sich assimiliert.

Von großer Bedeutung waren u. a. die Untersuchungen über die stickstoffhaltigen Zerfallsprodukte, die bei der Eiweißzersetzung während der Verdauung und bei der Fäulnis entstehen. Die Entdeckung des Auftretens der sog. Ptomaine (Leichengifte) bei letzterem Prozeß, die man als wohl charakterisierte organische Stoffe erkannte, wie Putrescin (Tetramethyldiamin), Cadaverin (Pentamethyldiamin), Cholin und das ungemein giftige Neurin, hat dazu geführt, bestimmte giftige Eigenschaften zu erklären, die faulender stickstoffreicher, organischer Materie eigen sind. Ebenso ist es deutlich geworden, daß oft stark giftige organische Verbindungen als Stoffwechselprodukte parasitisch in den Tierkörper eingewandeter Bakterien oder Pilze auftreten und daß solche Gifte es sind, die bei Infektionskrankheiten den Organismus zu schädigen oder gar zu töten vermögen. Bei diesen Untersuchungen der Eiweißzersetzungsprodukte hat man z. B. das Skatol als die stark riechende Substanz kennen und ihre Konstitution zu bestimmen gelernt, die bei der Eiweißverdauung auftritt und den Faeces den üblen Geruch verleiht. In den Pflanzen tritt als solch stinkendes Zerfallsprodukt pflanzlichen Eiweißes nicht selten das dem Skatol nah verwandte Indol auf. Als ein Beispiel, das den Fortschritt unserer Kenntnis von dem Chemismus pathologischer Prozesse illustriert, mag noch auf die Ermittlung der Stoffwechselprodukte hingewiesen werden, die bei Diabetes mellitus in großer Menge auftreten und den Organismus schädigen können: Oxybuttersäure, Acetessigsäure.

So erfuhren mit dem Fortschreiten der organischen Chemie die normalen und pathologischen Prozesse, die sich im Organismus abspielen, mehr und mehr Aufklärung, und bereits hat man begonnen einen Einblick in die chemische Zusammensetzung des Chlorophylls und des Blutfarbstoffs zu tun und selbst in die des Trägers der Lebensprozesse, des Zellkerns, dessen chemische Bestandteile herausgearbeitet und zum Teil ihrer chemischen Struktur nach bekannt geworden sind (Kossel).

Gärungsvorgänge.

An dieser Stelle scheint es geeignet, besonders noch hervorzuheben, was die organische Chemie für die Erklärung der Gärungsvorgänge in letzter Zeit geleistet hat. Die von Buchner experimentell festgestellte Tatsache, daß von Hefezellen befreiter Hefepreßsaft eine Zuckerlösung ebenso zur Gärung bringen kann, wie die Aussaat lebender Hefezellen es tut, hat der Ansicht definitiv zum Siege verholfen, welche in den Gärungserscheinungen katalytische chemische Vorgänge erblickt, die durch Enzyme hervorgerufen werden. Diese Stoffe sind als leblose chemische Gebilde zu betrachten, die man vielleicht der Klasse der Eiweißkörper zuzurechnen hat und die, wie andere organische Verbindungen, im Körper der Organismen entstehen. Solche Enzyme können zur Sauerstoffübertragung dienen (Oxydasen) oder sie können zu Synthesen oder zu Zerfallserscheinungen Veranlassung geben. Die „Zymase“ der Hefe spaltet den Zucker in Kohlensäure und Alkohol. Die Beobachtungen über die enzymatischen Wirkungen haben neues Licht in bis dahin ganz dunkle chemische Vorgänge gebracht, die sich im Organismus abspielen, aber auch eine Fülle neuer Probleme hervorgerufen, die ihrer Lösung seitens der organischen Chemie harren. Es wird sich namentlich darum handeln, die chemische Natur der Enzyme näher zu ergründen.

Sehr interessant ist die schon seit längerer Zeit ermittelte Tatsache, daß dieselbe chemische Verbindung durch verschiedene Gärungserreger in ganz verschiedener Weise verändert werden kann. Glycerin wird durch den im Heu enthaltenen *Bacillus subtilis* zu Äthylalkohol vergoren, aber durch eine Reinkultur von *Bacillus butylicus*, der gleichfalls im Heu vorkommt, in Normal-Butylalkohol verwandelt. Der letzte Prozeß ist besonders dadurch bemerkenswert, daß hier bei der Vergärung eine Synthese sich vollzieht, denn Glycerin  $C_3H_8O_3$  ist an Kohlenstoff ärmer als Butylalkohol  $C_4H_{10}O$ . Wenn man aber früher meinte, daß auch die Entstehung der Fuselöle (Propyl-, Butyl-, Amylalkohol,  $C_3H_8O$ ,  $C_4H_{10}O$ ,  $C_5H_{12}O$ ) neben Äthylalkohol bei der Vergärung des Zuckers darauf zurückgeführt werden müsse, daß in der Rohhefe ein Gemisch von Gärungserregern enthalten sei, so ist das neuerdings durch Felix Ehrlich widerlegt, der gezeigt hat, daß jene Alkohole nicht aus dem Zucker, sondern durch Hydrolyse aus Amidosäuren entstehen, welche als Spaltungsprodukte der Eiweißstoffe der Gärungserreger während der Gärung auftreten.

Arzneimittel-  
lehre und prak-  
tische Medizin.

Ähnlich wie die Physiologie hat die Arzneimittellehre und mit ihr die praktische Medizin den Fortschritten der organischen Chemie einen gewaltigen Aufschwung zu verdanken.

Zunächst lernte man aus Drogen, wie z. B. aus der Chinarinde, dem Opium und anderen, die zu den unentbehrlichsten und wertvollsten Heilmitteln gezählt werden, die eigentlich wirksamen Bestandteile mit Hilfe neu gewonnener Methoden rein zu isolieren. Statt Chinarinde verwandte man nun Chinin, statt Opium das Morphinum und Codein, statt Wurmsamen das Santonin usf. und erreichte so den Vorteil, daß eine viel genauere Dosierung und reinere Wirkung der Mittel zu erzielen war. Nachdem man dann begonnen

hatte, die auf synthetischem Wege neu gewonnenen organischen Präparate auf ihre physiologische Wirkung zu untersuchen, stieg mit der Entwicklung der organischen Chemie die Zahl der für medizinische Zwecke in Betracht kommenden Stoffe rapide an. Von epochemachender Bedeutung für die Medizin wurden in erster Linie die Anästhetika, vor allem das Chloroform (1831 von Liebig entdeckt, 1847 in die Praxis eingeführt) und der Äther, später die lokal anästhesierenden Mittel, das Cocain und die auf rein synthetischem Wege gewinnbaren, ähnlich wirkenden Verbindungen: das Eucain (Merling); Stovain (Fournau), Novocain (Einhorn) u. a. Den anästhesierenden Mitteln schlossen sich die Schlafmittel an. Dem natürlichen Morphin traten Chloralhydrat, Sulfonal, Urethan, Amylenhydrat, Veronal u. a. zur Seite. Nicht minder bedeutsam wurde die Zahl der sog. Antipyretika, der Fieber herabsetzenden Mittel, mit Hilfe der organischen Chemie erweitert. Während man früher nur das Chinin dafür zur Verfügung hatte, kennt man jetzt eine große Reihe die Temperatur des Körpers herabsetzende Medikamente. Antipyrin, Aspirin, Antifebrin sind bekannte Beispiele aus dieser Gruppe. Von noch größerem Umfang und entsprechender Bedeutung ist die der organischen Chemie entlehnte Reihe der Antiseptika. Jodoform, Formalin, Benzoesäure, Salicylsäure, Carbonsäure, Kresol (Lysol), Resorcin, Thymol, Guajakol, Menthol gehören dieser Reihe an.

Es würde der Einfluß, den die organische Chemie auf die Fortschritte der Chemotherapie gewonnen hat, aber ganz unvollständig eingeschätzt werden, wenn man nur die Summe neu dargestellter Verbindungen in Betracht zöge, für die eine praktische Verwendbarkeit für die Zwecke der Medizin rein empirisch ermittelt ist. Die organische Chemie hat vielmehr auch zielbewußt die hochentwickelte Methodik der Metamorphosen und die der Synthese, von der weiter oben die Rede war, in den Dienst der Heilkunde gestellt, nachdem ein klares Bild von der Konstitution der Verbindungen gewonnen war, die sich durch bestimmte physiologische Wirkung auszeichneten. So ist man z. B. zu einer Synthese des Thein (Coffein), des wirksamen Prinzips von Tee und Kaffee, gelangt und zu der des Adrenalin (Suprarenin), das zuerst aus der Nebenniere isoliert wurde und eine Beeinflussung des Blutdrucks erlaubt. Man begann ferner Versuche, um durch Abwandlung einzelner Gruppen in physiologisch wirksamen Verbindungen die Art der spezifischen Wirkung zu verstärken, abzuschwächen oder zu modifizieren. Man versuchte ferner auf rein synthetischem Wege Verbindungen von ähnlichem chemischen Charakter, aber doch anderem molekularen Aufbau herzustellen, wie man ihn für gewisse Heilmittel festgestellt hatte. Als einige typische Beispiele für diese Arbeitsweise können etwa die folgenden herangezogen werden. Die Salicylsäure  $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ CO_2H \end{matrix}$  vereinigt in sich die Natur des Phenols  $C_6H_5OH$  und der Benzoesäure  $C_6H_5CO_2H$ , die beide Antiseptika vorstellen. Die Salicylsäure ist weniger giftig als Phenol, zeigt aber manche unerwünschte physiologische Wirkung. Man wandelte nun die Salicylsäure durch Esterbildung ab und kam so zum

Salol  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  und zum Aspirin  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCOCH}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , zwei viel angewandten Heilmitteln.

Ferner: Vom Atropin, der bekannten, starke Mydriasis erzeugenden Substanz wurde ermittelt, daß sie aus Tropin und Atropasäure (einer Oxysäure) unter Wasseraustritt entsteht. Nun brachte man Tropin in entsprechender Weise mit anderen Oxysäuren in Reaktion (z. B. mit Mandelsäure) und erhielt so Substanzen von analogem Bau wie Atropin, die auch Mydriasis hervorzurufen imstande waren, die aber im Grad und in der Dauer der Wirkung vom Atropin abweichen, was für bestimmte Anwendungen der Mittel von Vorteil ist.

Ähnlich wurden, nachdem die Konstitution des Cocains ermittelt war, eine Reihe dem Cocain ähnlich gebauter Verbindungen dargestellt, deren lokalanästhesierende Wirkung von der des Cocains etwas abwich, und man gelangte gelegentlich derartiger Versuche zu der Erkenntnis, daß die Wirkung des Cocains an seine Esternatur geknüpft und ferner darauf zurückzuführen ist, daß man es in der Verbindung gleichzeitig mit einer Base zu tun hat, deren Salze löslich sind. Nun suchte man künstlich Verbindungen von ähnlichem chemischen Charakter aufzubauen, aber von einer dem Cocain im übrigen unähnlichen Konstitution. Derartigen Überlegungen verdanken die erstgenannten, sehr brauchbaren Lokalanästhetika Eucain, Stovain, Novocain ihre Entstehung.

Die neueste Bereicherung haben die der organischen Chemie entnommenen Heilmittel durch die systematischen Versuche von Paul Ehrlich erfahren. Nachdem festgestellt war, daß die Erreger der Infektionskrankheiten in kleinsten Lebewesen (Kokken, Bazillen, Spirillen) zu suchen sind, welche sich als Parasiten im Blut ansiedeln, war der Gedanke naheliegend, diese Krankheiten durch Stoffe zu bekämpfen, die geeignet sind, die Parasiten im Körper abzutöten. Man hatte dabei aber mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß solche „parasitotrope“ Stoffe auch den Organismus eventuell bedeutend schädigen und zu „organotropen“ werden können, wodurch dann ihre Anwendung als Heilmittel ausgeschlossen ist. Ehrlich sah nun die Aufgabe der Chemotherapie darin, Mittel von solcher Beschaffenheit herauszufinden, daß sie die Parasiten maximal und die Körperorgane minimal schädigen. Die Anwendung unorganischer Gifte bot dabei nach allen vorliegenden Erfahrungen wenig Aussicht auf Erfolg, wohl aber die der organischen, die durch Variation in dem erst schon erörterten Sinn vielfacher Abwandlung zugänglich sind.

Die Möglichkeit, das erstrebte Ziel zu erreichen, war durch die Beobachtung gegeben, daß das Chinin die Malariaerreger zu vernichten oder wenigstens lahmzulegen vermag. Ehrlich gelangte nun zu bemerkenswerten Resultaten, u. a. bei Anwendung gewisser Farbstoffe der Triphenylmethanreihe (Fuchsin, Methylviolett, Malachitgrün) und der Azofarbstoffgruppe (Trypanrot) für Bekämpfung der Trypanosomen (Schlafkrankheit) und dann bei der Anwendung organischer Arsenverbindungen (Atoxyl, Arsenophenylglycin; Salvarsan, Biarseno-o-Amidophenol) zur Bekämpfung des Typhus recurrens und der Lues.

Zur Herausfindung dieser als Heilmittel brauchbaren Substanzen aus der großen Menge der chemisch analogen hat die Möglichkeit verholten, das Abwandlungsprinzip anzuwenden, das die ausgebildeten Methodik der organischen Chemie uns an die Hand gibt. Eine systematische Verfolgung des angebahnten Weges läßt erhoffen, daß die organische Chemie in Zukunft in noch höherem Maße in den Dienst der leidenden Menschheit treten wird, als es bisher schon geschehen ist.

Ganz gewaltig sind die Umwälzungen, die sich als eine Folge der Entwicklung der organischen Chemie in der chemischen Großindustrie vollzogen haben. Sie werden an einer anderen Stelle dieses Werks besonders behandelt werden und können hier nur in ganz allgemeinen Zügen Erwähnung finden.

Von einschneidender Bedeutung wurde zuerst — und speziell für Deutschland — das Erstehen der Rübenzuckerindustrie, die sich auf dem von Marggraf geführten Nachweis aufbaute, daß in der Runkelrübe Rohrzucker enthalten sei. Das Verdienst diese Entdeckung im Großen verwertet zu haben, muß zwar mehr der Technik als der organischen Chemie zugeschrieben werden, aber diese hat doch auch wesentlich mitgeholfen, die Verarbeitung des Rübensaftes auf Zucker zu einem mit Nutzen ausführbaren Großbetrieb zu gestalten, indem sie nicht nur für die Abscheidung des Zuckers die Wege wies, sondern auch für Verwertung der Nebenprodukte, der Melasse (zur Darstellung von Spiritus, Cyankalium, Pottasche u. a.), der Betain-haltigen Laugen (zur Gewinnung z. B. von Chlormethyl) usw.

Schon im Beginn des 19. Jahrhunderts setzten die Fortschritte im Beleuchtungswesen ein, die in eine wichtige Wechselwirkung mit denen der organischen Chemie traten. Die Darstellung von Leuchtgas durch trockene Destillation der Kohle, die 1812 zuerst in London für die Straßenbeleuchtung in Anwendung kam, lenkte die Aufmerksamkeit auf die Bestandteile des Teers. 1825 hatte Faraday das Benzol als einen Bestandteil des Leuchtgases entdeckt, 1845 bewies A. W. Hofmann das reichliche Vorhandensein jenes wichtigen Kohlenwasserstoffs im Teer, und nun folgte die Entdeckung der Homologen des Benzols (Toluol, Xylol usw.), der Phenole, des Naphtalins, Anthracens, Phenanthrens in den Steinkohlendestillaten, und es entwickelte sich die große auf der Verarbeitung der Steinkohlendestillationsprodukte basierende Industrie mit allen ihren noch zu besprechenden Verzweigungen.

Die Industrie des Beleuchtungswesens steht aber noch nach anderen Richtungen hin in Zusammenhang mit der organischen Chemie. Die bei der Braunkohlendestillation entstehenden flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe (Naphta, Benzin, Solaröl, Paraffin) erwiesen sich zum großen Teil als identisch mit den natürlich im Rohsteinöl enthaltenen (Petroläther, Ligroin, Brenn-Petroleum, Ozokerit), die als wertvolles Beleuchtungsmaterial, als Lösungs- und Extraktionsmittel usw. verwendet wurden, während die salbenförmigen Gemische von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen als Vaseline in den Handel kamen, das wegen seiner großen Unveränderlichkeit an Stelle von Fett u. a. bei Her-

Organische  
Chemie und  
chemische  
Großindustrie.

Zucker.

Beleuchtungs-  
wesen.

stellung medizinischer Präparate große Beliebtheit gewann. Andere hochsiedende Bestandteile fanden eine höchst vorteilhafte und bei der riesigen Entwicklung des Maschinenwesens enorm ausgebreitete und wichtige Anwendung als Maschinenschmieröl. Es erübrigt auseinanderzusetzen, daß bei der Ermittlung der Natur und der Verwendungsmöglichkeit all der als Destillationsprodukte der Kohle und der Naturöle auftretenden Kohlenstoffverbindungen die organische Chemie eine maßgebende Rolle spielte.

**Fette.** Sehr erheblich hat sich die Industrie der Fette entwickelt, nachdem Chevreul deren Natur als Ester des Glycerins mit Fettsäure erkannt hatte. Die Verwendung von Palmitinsäuren und Stearinsäure als Kerzenmaterial spielt aber eine geringere Rolle als die Herausarbeitung des Glycerins, das nun auch das Ausgangsmaterial für eine Großindustrie wird. Die Untersuchung des tierischen Fetts der Schafwolle führte zur Entdeckung des industriell verwertbaren Lanolins.

**Teerfarbstoffe.** Durch die Untersuchung und Ausnutzung des ursprünglich für wertlos gehaltenen Steinkohlenteers hat die organische Chemie verstanden, Riesenwerte zu schaffen; denn allein der Wert der Teerfarbstoffe, die man daraus heute darstellt, beläuft sich in Deutschland jetzt auf jährlich etwa 300 Millionen Mark. Die unabschbare Reihe dieser alle Nuancen umfassenden organischen Farbstoffe, die im Laufe des letzten halben Jahrhunderts von seiten der Chemiker dargestellt sind, läßt sich in verschiedene große Gruppen gliedern. Die zuerst bekannt und wegen ihrer bis dahin unerhörten Farbenpracht schnell berühmt gewordenen sog. „Anilinfarbstoffe“ werden, nachdem ihre Konstitution völlig aufgeklärt ist, als Triphenylmethanfarbstoffe bezeichnet, da sie sich alle von dem Grundkohlenwasserstoff  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  d. i. Triphenylmethan herleiten lassen. Zu diesen gehört das Fuchsin, das Methylviolett, das Malachitgrün, das Alkaliblauf, das Fluorescein, das Eosin.

Eine zweite Gruppe von fast unbegrenztem Umfang wird durch die Azofarbstoffe repräsentiert. Ihre Muttersubstanz ist das von Peter Grieb entdeckte Diazobenzol. Dieses und analoge Verbindungen entstehen bei der Wechselwirkung von salpetriger Säure auf die Salze von Basen der Benzolreihe (Anilin und Homologe) und zeichnen sich durch ihre Verbindungsfähigkeit („Kuppelungs“fähigkeit) mit anderen Substanzen, namentlich Phenolen und Basen aus, wobei die Azofarbstoffe entstehen. Ursprünglich konnte man nur gelbe, orange und rote Farbstoffe dieser Gruppe hervorbringen, dann hat man gelernt, auch blaue und blauschwarze Azoverbindungen zu gewinnen. Besondere Dienste leisteten die Azofarbstoffe der Textilindustrie, als man eine Gruppe entdeckte (als ersten Repräsentanten das Kongorot), deren Zugehörige sich durch die Eigenschaft auszeichnen, Baumwolle direkt anzufärben. Man bezeichnet sie daher auch als „substantive Baumwollenfarbstoffe“.

Einen besonderen Triumph feierte die organische Chemie mit der künstlichen Herstellung des Alizarins und des Indigos. Die Herstellung des künstlichen Alizarins aus dem Anthracen des Steinkohlenteers zeigte zum ersten Mal recht deutlich, wie die synthetische Chemie einen wertvollen Farbstoff ökonomisch

mischer und reiner durch Fabrikarbeit zur Verfügung stellen kann, als man ihn dem natürlichen Laboratorium der Pflanze zu entnehmen vermag, und wie sie damit allgemein kulturelle Aufgaben erfüllen kann. Denn der Krappbau, der zwecks Gewinnung des Alizarins früher große Gebiete Kulturlands, namentlich in Südfrankreich, in Anspruch nahm, konnte allmählich aufhören, und der Boden wurde für andere Kulturen frei. Derselbe Prozeß beginnt sich jetzt mit dem Indigo abzuspülen. In dem Maße wie die Darstellung des künstlichen Indigo sich in den letzten Jahren vervollkommnet und verbilligt hat, gehen die Indigokulturen in Indien zurück, und die Werte, die früher für Indigokauf ins Ausland flossen, bleiben im Lande, das nunmehr für Indigo sogar exportfähig wird.

Verbindungen vom Typus der Beizenfarbstoffe, wie das Alizarin, und der Küpenfarbstoffe, wie der Indigo sie repräsentieren, sind in neuerer Zeit nun in großer Zahl und in technisch sehr brauchbaren Varianten dargestellt worden, so daß gerade auf diesem Gebiete die synthetische Chemie sich der Natur an Produktionskraft weit überlegen gezeigt hat — und das nicht auf Kosten der Schönheit und Echtheit. Denn wenn in der ersten Zeit der Produktion die Teerfarbstoffe namentlich in bezug auf Echtheit noch zu wünschen übrig ließen, so ist das nunmehr überwunden, und namentlich die modernen Küpenfarbstoffe sind in dieser Beziehung den besten Naturfarbstoffen mindestens gleichwertig, übertreffen sie aber an Zahl und Mannigfaltigkeit der Nuance bei weitem.

Die Farbenindustrie benutzt als Rohstoffe die im Steinkohlenteer enthaltenen organischen Verbindungen. Diese müssen aber erst in einem genügenden Grade von Reinheit herausgearbeitet und vorbereitenden Umwandlungen unterworfen werden, ehe sie in andere technische Prozesse hineingezogen werden können. So entstand eine Industrie, die man als Industrie der Zwischenprodukte des Teers bezeichnen kann. Aus diesem werden die Kohlenwasserstoffe, Phenole usw. in den Teerdestillationsfabriken herausgearbeitet und dann den geeigneten Metamorphosen unterworfen. Aus dem Benzol wird Nitrobenzol, aus diesem Anilin, aus diesem Dimethylanilin dargestellt; die aus dem Benzol bei Einwirkung von Schwefelsäure gewinnbare Disulfonsäure wird mit Kali zu Resorcin verschmolzen; aus dem Naphtalin macht man Phtalsäure, die für den Eosin- und den Indigoprozeß benötigt wird; aus dem nächsthöheren Homologen des Benzols, dem Toluol, kann man Benzoesäure und Bittermandelöl herstellen, aus dem Phenol Salicylsäure usw.

Die großen Fortschritte der Chemotherapie, von denen erst die Rede war, haben selbstverständlich anregend gewirkt auf die Entwicklung der Technik pharmaceutischer und ähnlicher Präparate, für die ein von Jahr zu Jahr wachsender Bedarf vorhanden ist. Es sind einerseits Fabriken entstanden, die auf rationelle Weise Naturprodukte (Drogen) verarbeiten, um aus ihnen die wirksamen Bestandteile rein zu isolieren, z. B. die Alkaloide (Chinin aus Chinarinde, Morphium aus Opium, Thein aus Tee usw.), andererseits hat die technische Herstellung zahlreicher, hauptsächlich zu Heil- und hygienischen

Zwischen-  
produkte.

Pharmaceutische  
Präparate.

Zwecken dienender organischer Präparate in größerem Maßstab eingesetzt. Darunter befinden sich Massenartikel, für deren Gewinnung zweckmäßige Methoden herausgearbeitet sind, wie Äther, Chloroform, Jodoform, Chloralhydrat, Sulfonal, Benzoesäure, Salicylsäure, Antipyrin, Aspirin, sowie eine große Anzahl der „neueren Heilmittel“. Diese werden auf Grund ähnlicher, wie der vorher am Beispiel des Atropins besprochenen Überlegungen synthetisch dargestellt, verschwinden aber z. T. nach einiger Zeit wieder, ohne großen Absatz zu finden, während nur ein Bruchteil dauernd sich zu behaupten vermag, aus deren Zahl eine ganze Reihe weiter oben schon namhaft gemacht ist. Zu diesen Präparaten sind auch diejenigen zu rechnen, die man mit Hilfe der verfeinerten Methoden der organischen Chemie dem Organismus zu entziehen und als Heilmittel zu verwerten gelernt hat, wie das Thyrojodin der Schilddrüse, das Adrenalin der Nebenniere u. a. Ferner sind hier aufzuzählen die Präparate, die zur Unterstützung der Ernährung, der Verdauung und des Stoffwechsels zu dienen bestimmt sind, wie Sanatogen, Somatose, Pepsin usw., und schließlich die, welche bei bestimmten Krankheitserscheinungen (wie z. B. Diabetes) als Ersatz für Nahrungs- oder Genußmittel dienen können, wie Aleuronat (Pflanzeneiweiß) an Stelle von Stärke, Saccharin an Stelle von Zucker.

**Gärungsgewerbe.** Nicht ohne Einfluß ist die organische Chemie auch auf die Entwicklung der Gärungsgewerbe geblieben, die ihren neuesten Aufschwung allerdings insofern mehr der Biologie als der Chemie verdankt, als ihr Hauptfortschritt auf dem Gebiet der Reinkulturen von Bazillen, Heferassen usw. liegt, welche Gärung auszulösen vermögen. Aber für die richtige Identifizierung und Isolierung der Gärungsprodukte sind die Methoden doch wieder der organischen Chemie entliehen.

**Sprengstoffe.** Halten wir weiter Umschau, wo sonst noch die organische Chemie bedeutsam in die Gestaltung einer Großindustrie eingegriffen hat, so treffen wir auf ein Arbeitsfeld, dessen Produkte in ebenso hervorragendem Maße der friedlichen Verkehrsentwicklung und damit der Schaffung von Werten wie der Zerstörung, der Vernichtung von Werten dienen: auf die Herstellung und Verwendung der Sprengstoffe. Ohne sie würde die Anlage moderner Verkehrsstraßen, die Beschaffung von Baumaterial, die Förderung von Kohle und Erzen in einer den heutigen Bedürfnissen entsprechenden Weise nicht mehr denkbar sein, ohne sie aber auch der Verteidigungszustand eines Landes nicht mehr gesichert scheinen. Die Behandlung des Glycerins, der Cellulose, des Phenols mit Salpetersäure führte zur Entdeckung des Nitroglycerins, der Schießbaumwolle (Nitrocellulose), der Pikrinsäure (Trinitrophenol), die weiter für Bereitung des Dynamits, der Sprenggelatine, des rauchlosen Pulvers und zahlreicher Explosivkörper Verwendung finden. Dabei ist auch der Initialzündungen zu gedenken und namentlich des Knallquecksilbers, das Liebig zum Gegenstand seiner ersten chemischen Untersuchung machte und über dessen Natur und Bildungsweise man seitdem vollkommen zur Klarheit gekommen ist.

Die Schießbaumwolle findet außer zur Bereitung von Sprengstoffen in ihrer alkohol-ätherischen Lösung als Collodium Verwendung und mit Campher kombiniert zur Herstellung des Celluloids, unter dessen mannigfaltigen Verwendungen die für die Herstellung photographischer Films besonders wichtig geworden ist.

Die Industrie der Cellulose, die an der Gewinnung von Schießbaumwolle und Celluloid beteiligt ist, hat auch nach anderen Richtungen wichtige Erweiterungen erfahren. Die rationelle chemische Behandlung des Holzstoffes hat die gewaltige Entwicklung der Papierfabrikation gefördert, und geeignete Umformungen der Cellulose haben neuerdings zur Herstellung von Kunstseide geführt, deren Fabrikation, obgleich noch in den Anfängen, schon große Erfolge zu verzeichnen hat. Dazu kommt die rationelle Verarbeitung der Holzdestillationsprodukte auf Essigsäure, Holzgeist, Aceton, Kreosot usw.

Cellulose.

Zur Entwicklung der Photographie hat die organische Chemie nicht nur durch die erwähnte Schaffung der Films beigetragen, sondern auch durch die Herstellung stark reduzierend wirkender Stoffe, die aus der Klasse der mehrwertigen Phenole und der Amidophenole stammen. Pyrogallussäure, Hydrochinon, p-Amidophenolchlorhydrat gehören zu den geschätztesten „Entwicklern“. Auch der Herstellung der Collodiumplatten, der Gelatineplatten, der Albuminpapiere muß gedacht werden, ebenso des Umstands, daß die orthochromatische Photographie nicht möglich geworden wäre ohne die Erfindung der lichtempfindlichen organischen Farbstoffe.

Photographie.

Als eine Industrie, deren Erlühen in den letzten Jahrzehnten ganz ausschließlich auf den Errungenschaften der organischen Chemie beruht, ist die Industrie der ätherischen Öle und der Riechstoffe namhaft zu machen. Die flüchtigen, durch starken Geruch ausgezeichneten Pflanzenstoffe wurden ursprünglich durch trockene Destillation oder durch Destillation mit Wasserdampf aus den Pflanzen gewonnen und als „ätherische Öle“ in den Handel gebracht. Über ihre Zusammensetzung und ihre Natur konnte man sich natürlich überhaupt kein Bild machen, ehe die Methoden der Analyse organischer Substanzen genügend ausgebildet waren. Aber selbst bis gegen Ende des 19. Jahrhunderts blieben die Kenntnisse hinsichtlich jener Körperklasse äußerst lückenhaft. Den ersten großen Fortschritt bedeutete die Untersuchung von Liebig und Wöhler (1832) über das ätherische Öl der bitteren Mandeln, durch die klargestellt wurde, daß das Bittermandelöl zur Klasse der Aldehyde gehört. Erst nach Erstellen der Benzoltheorie war aber die Erkenntnis möglich, daß man es in ihm mit dem einfachsten Aldehyd der Benzolreihe, mit Benzaldehyd zu tun habe, und es stellte sich heraus, daß die Aldehyde, Alkohole und auch Ester dieser Reihe sich überhaupt vielfach durch besonders starken und angenehmen Geruch auszeichnen. Diese Eigenschaft hatte ja auch dazu geführt, die nun als Benzolderivate erkannten Substanzen früher als „aromatische“ zu bezeichnen. Nachdem nun einmal festgestellt war, daß verschiedene besonders wohlriechende, als Naturprodukte sich findende Substanzen Ab-

Ätherische Öle  
und Riechstoffe

kömmlinge des Benzols sind, war der Weg zu ihrer künstlichen Darstellung gegeben, der im letzten Viertel des 19. Jahrhunderts mit besonders glänzendem Erfolg beschritten ist. Die riechenden Prinzipien des Bittermandelöls (Benzaldehyd), des Zimt- und Cassiaöls (Zimtaldehyd), der Vanille (Vanillin, Tiemann) des Waldmeisters (Cumarin), des Wintergreenöls (Salicylsäuremethylester) und viele andere wurden synthetisch bereitet und zwar um das Vielfache ökonomischer, als sich ihre Herstellung aus den Naturprodukten gestaltet. Das Bittermandelöl z. B. ist um etwa das Hundertfache des Preises zurückgegangen, für den es zur Zeit der ersten wissenschaftlichen Untersuchung erworben werden mußte, so daß das früher so kostbare Präparat heute als Ausgangsmaterial für Engrosartikel, wie z. B. die Herstellung des Malachit- und Brillantgrüns in der Farbenindustrie dienen kann.

Mit fortschreitender Kenntnis der Benzolverbindungen stellte es sich aber auch als sicher heraus, daß die Hauptbestandteile der größten Anzahl von ätherischen Ölen jener Gruppe nicht zuzuzählen sind, sondern daß sie einem ganz anderen Verbindungstypus angehören. Das galt z. B. für den Hauptbestandteil der Terpentinöle sowie der aus Koniferennadeln gewinnbaren Öle, den des Orangenschalenöls, Zitronenöls, Bergamottöls, Kümmelöls, Pfefferminzöls, Eucalyptusöls, Fenchelöls, Thujaöls, Campheröls und zahlreicher anderer. Man hatte sich anfangs darauf beschränken müssen, diese Substanzen auf Grund ihres verschiedenen Vorkommens und ihrer verschiedenen physikalischen Beschaffenheit und chemischen Zusammensetzung zu unterscheiden, und begnügte sich vielfach damit, sie mit dem Namen der Terpene und Campher zusammenzufassen. Erst Ende des 19. Jahrhunderts gelang es, für die einzelnen Bestandteile dieser Pflanzenöle genügend scharfe analytische Unterscheidungsmerkmale aufzufinden und ferner den Nachweis zu führen, daß sie der Klasse der „alicyklischen“ und viele speziell der „hydroaromatischen“ Verbindungen zuzurechnen sind. Dieser Fortschritt hatte für die Industrie der ätherischen Öle zunächst die außerordentlich wichtige Folge, daß man in Besitz von Methoden kam, die Zusammensetzung der meist aus Gemischen verschiedenartiger Substanzen bestehenden Naturöle genau ermitteln zu können, und daß man damit die Möglichkeit gewann, die gerade auf diesem industriellen Gebiet wegen der Kostbarkeit des Materials sehr viel geübten Verfälschungen der Naturöle zu erkennen und zu unterbinden. Die Erkenntnis des molekularen Baues der Verbindungen bahnte aber, wie immer, den Weg zur Synthese. Und die Erfolge waren auch hier nicht geringer als auf dem Gebiet der eigentlichen aromatischen Benzolverbindungen. Die fabrikmäßige Darstellung des nach Flieder duftenden Terpeneols, des Veilchengeruch besitzenden Ionons, und zuletzt des Camphers bezeichnen Etappen auf dem eingeschlagenen Wege der künstlichen Gewinnung wertvoller Bestandteile ätherischer Öle. Die gewonnene Kenntnis von der analytischen Zusammensetzung der wichtigsten Naturprodukte zeitigte endlich noch einen neuen Zweig für die Fabrikation: nämlich die künstliche Komposition von Riechstoffen. Die Darstellung solcher Gemische in Form künstlicher Blütenöle, die z. B. das natürliche Rosenöl, Jasminöl,

Orangenblütenöl, Flieder-, Heliotrop-, Akazien-, Maiglöckchen-, Veilchen-, Rosedäöl usw. in sehr vollkommener Weise nachahmen, hat einen großen Umfang angenommen, und der Gesamtfortschritt auf diesem Gebiet, das die organische Chemie neu erschlossen hat, spiegelt sich in der Tatsache wider, daß Deutschland mit seiner Industrie ätherischer Öle mit den klimatisch viel begünstigteren Ländern, die früher das Monopol für Gewinnung ätherischer Öle hatten, in lebhaftere Konkurrenz getreten ist und eine Produktion aufweist, die man gegenwärtig auf den Wert von gegen 50 Millionen Mark jährlich beziffert.

Als letzter Erfolg der organischen Chemie auf technischem Gebiet, der aber noch seiner praktischen Ausnutzbarkeit harret, ist der der synthetischen Gewinnung von Kautschuk zu nennen, der uns in bezug auf den der Neuzeit unentbehrlich gewordenen Pflanzenstoff vielleicht auch einmal unabhängig von der natürlichen Produktion machen wird.

Wenn man nun die Frage aufwirft, welchen Anteil die Kulturländer durch die Tätigkeit der von ihnen hervorgebrachten Chemiker an der weit verzweigten Entwicklung der organischen Chemie genommen haben, so ist etwa folgendes zu antworten.

Anteile der Kulturländer an der Entwicklung der organischen Chemie.

Im Beginn des 19. Jahrhunderts lag der Schwerpunkt des wissenschaftlichen chemischen Lebens in Frankreich, in England und in Schweden, aber die organische Chemie nahm in diesem Leben noch eine sehr untergeordnete Stelle ein. Sie konnte, wie eingangs auseinandergesetzt wurde, auch zu keinem wirklichen Gedeihen kommen, bis die analytischen Methoden geschaffen waren, um die Zusammensetzung der organischen Stoffe überhaupt mit Sicherheit feststellen zu können, und bis der Glaube an die besondere Tätigkeit der „Lebenskraft“ bei der Entstehung der Kohlenstoffverbindungen überwunden war. In beiden Richtungen hat Justus Liebig bahnbrechend gewirkt. Aber nicht nur das. Liebig wanderte, um eine geeignete chemische Ausbildung erhalten zu können, noch nach Paris, sein berühmter Zeit- und späterer Arbeitsgenosse Wöhler nach Stockholm. Von Berzelius einerseits, von Dumas, Laurent andererseits gingen dann, wie wir gesehen haben, die ersten Theorien aus, mit deren Hilfe man die Erscheinungen der organischen Chemie zu deuten suchte und die sich auf die wesentlich in Frankreich ausgeführten Experimentalarbeiten stützten. Es ist Liebig's Wirksamkeit in erster Linie zuzuschreiben, daß der Schwerpunkt für die Fortentwicklung der organischen Chemie während des 19. Jahrhunderts verschoben und nach Deutschland verlegt wurde. Die Erklärung für die Tatsache dieses Erfolges, den Liebig davontrug, ist nicht sowohl darin zu suchen, daß er die Methodik der Analyse organischer Substanzen in so hohem Maße vervollkommnet und eine Reihe ausgezeichnete Experimentaluntersuchungen ausgeführt hat, sondern in seiner großen Persönlichkeit. Liebig verstand es, was an wissenschaftlichen, für die chemische Forschung geeigneten Kräften in seinem Vaterland schlummerte, aufzuwecken, sie an sich zu ziehen, auszubilden und als Apostel des neu sich belebenden Wissenszweiges in die Welt zu senden. Die von Liebig begründete chemische

Schule an der Universität Gießen darf als die Hauptquelle bezeichnet werden, auf die das Anschwellen des Stroms der chemischen Forschung in Deutschland zurückzuführen ist. Mit der ihm eigenen Vielseitigkeit erfaßte Liebig die lohnenden Aufgaben, welche der organischen Chemie namentlich auch in Rücksicht auf ihre praktische Anwendung auf Landwirtschaft, Physiologie, Technik erwachsen, und verbreitete seine auf Grund der gewonnenen Kenntnisse gefestigten Ansichten nicht nur in seiner eigentlichen Tätigkeit als Universitätslehrer, sondern über den verhältnismäßig eng gezogenen Kreis der Hochschule hinaus literarisch in Form „chemischer Briefe“, die geeignet waren, die Aufmerksamkeit der Gebildeten aller Länder auf die Bedeutung der organischen Chemie zu lenken.

So kam es, daß Liebig die Schüler zuzuströmen anfangen, nicht nur aus Deutschland, sondern von allen Enden der Welt, daß das Liebigsche Laboratorium das Vorbild wurde, nach dem in Deutschland nach und nach an allen Universitäten ähnliche Anstalten geschaffen wurden, die ihrerseits zu neuen Bildungszentren für Chemiker sich ausgestalteten, und daß so in Deutschland eine vorzüglich vorbereitete Armee von Chemikern heranwuchs, die das neue Arbeitsfeld der organischen Chemie eroberte und darauf die reichsten Früchte erntete.

Von den Persönlichkeiten, die der weitverzweigten Liebigschen Schule zuzuzählen sind, können hier nur einige besonders hervortretende kurze Erwähnung finden. A. W. Hofmann, der die organische Chemie durch zahllose Arbeiten bereichert hat, wurde durch seine Untersuchungen über die vom Benzol sich ableitenden Basen einer der erfolgreichsten ersten Förderer der Anilinfarbenindustrie. Er gehört aber auch zu der nicht geringen Zahl deutscher Chemiker aus Liebigs Schule, die in dessen Geist im Ausland (London) gewirkt und Forschungen auf dem Gebiet der organischen Chemie angeregt haben.

Ein anderer Schüler Liebigs, Kekulé, hat durch seine glücklichen Theorien, von denen oben die Rede war, einen kaum geringeren Einfluß auf die Entwicklung der organischen Chemie ausgeübt als Liebig selbst. Nach der biologischen Seite sind den Anregungen Liebigs namentlich seine hervorragenden Schüler Pettenkofer und Henneberg gefolgt, deren Studien über den Chemismus des tierischen Stoffwechsels besonders nach Erfindung des Pettenkofer'schen Respirationsapparats zu allgemeiner Bedeutung gelangten. In den von ihnen gegründeten eigenen Schulen haben die Genannten und andere dann das Werk Liebigs fortgesetzt und verbreitert. Unter den Schülern Kekulé's ragt Ad. von Baeyer als Haupt einer neuen Schule besonders hervor, aus deren weitgezogenem Kreis Graebe und Liebermann (denen wir die Synthese des künstlichen Alizarins verdanken), Victor Meyer, Emil und Otto Fischer, L. Knorr u. a. sich durch Förderung der organischen Chemie einen Namen gemacht haben. Die Liebigsche Schule ist aber in hohem Maße auch dem Ausland zugute gekommen, denn von Schülern Liebigs sind z. B. Frankland, Stenhouse, Williamson in England, Gerhardt und Würtz in

Frankreich, Zinin in Rußland durch Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Chemie zur Geltung gelangt.

Veranlaßt durch den von Liebig gegebenen Anstoß sind in Deutschland weiterhin noch andere Zentren für chemische Forschung entstanden.

Besonders weit verzweigt hat sich im Inland und Ausland die Schule von Fr. Wöhler, aus der u. a. Beilstein, Fittig, Geuther, Gorup-Besanez, Hübner, Husemann, Kolbe, Limpricht, Städeler, Schwanert, Tollens, Zincke hervorgegangen sind, Forscher, die alle zum Ausbau der organischen Chemie beigetragen haben. R. Bunsen, der selbst nur mit einer, allerdings sehr bedeutsamen Arbeit (über Kakodyl) sich auf dem Gebiet der organischen Chemie betätigte, hat u. a. Erlenmeyer und Lossen als Schüler gehabt, während von L. Gmelin Fehling und Löwig, von E. Mitscherlich Fritzsche und Heintz und von letzterem wieder Joh. Wislicenus ausgingen.

Von bedeutendem Einfluß als Lehrer war in Deutschland auch Hermann Kolbe. Zur Zeit seiner Marburger Lehrtätigkeit hat er u. a. Crum Brown, Frankland, Peter Gries, Guthrie, Menshutkin, Mond, Alexander und Constantin Saytzeff, Rud. Schmitt, J. Volhard als Schüler und Mitarbeiter herangebildet; später in Leipzig: H. Armstrong, E. Beckmann, Th. Curtius, G. Hüfner, Markownikoff, E. von Meyer, H. Ost u. a.

Wenn gesagt wurde, daß in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts Deutschland auf dem Gebiet der organischen Chemie, sowohl nach der wissenschaftlichen als auch nach der praktischen Seite hin, die Führung zugefallen ist, so ist damit nicht in Abrede gestellt, daß andere Nationen sich gleichzeitig am Ausbau des Gebiets sehr wesentlich beteiligt haben. In England, Frankreich, Italien, Rußland ist Hervorragendes geleistet. Hat doch, um wenige Beispiele anzuführen, W. H. Perkin sen. den ersten Anilinfarbstoff technisch zu verwerten gelehrt und die früher erwähnte Reihe wichtiger synthetischer Methoden ausgearbeitet. Dumas, Berthelot, Wurtz u. a. haben eine große Reihe hervorragender Experimentaluntersuchungen ausgeführt, Cannizzaro hat eine Anzahl ausgezeichneter organischer Chemiker in Italien herangebildet, Zinin hat die Entstehung von Anilin aus Nitrobenzol entdeckt, Butlerow hat als erster einen Zucker synthetisch aus Formaldehyd erhalten, und die wichtigen synthetischen Methoden mit Hilfe zinkorganischer Verbindungen sind gerade in den russischen Laboratorien zu besonderer Ausbildung gelangt. Markownikoff hat die Natur des kaukasischen Erdöls mit aufgeklärt und die Verschiedenheit der darin enthaltenen (zyklischen) Kohlenwasserstoffe von den im amerikanischen Petroleum enthaltenen nachgewiesen usw. Von dem großen Einfluß, den die französischen Chemiker auf die Entwicklung der theoretischen Vorstellungen über den Bau der Kohlenstoffverbindungen ausgeübt haben, ist bereits in einem anderen Kapitel gesprochen worden.

Wenn nichtsdestoweniger in dem internationalen Wettstreit um die Förderung der organischen Chemie Deutschland in die erste Stelle gerückt ist, obgleich die Entwicklung der Chemie in Frankreich, England, Schweden im

Beginn des vorigen Jahrhunderts auf einer unzweifelhaft höheren Stufe stand, als in Deutschland, und obgleich es in anderen Ländern nie an hervorragenden Chemikern gefehlt hat, so ist die Ursache für diese Erscheinung eben einzig und allein auf die Entwicklung des durch Liebig inaugurierten Unterrichtswesens auf dem Gebiet der Chemie zurückzuführen. Dieses ermöglichte, eine große Menge gut ausgebildeter Chemiker heranzuziehen, die imstande waren, sowohl theoretische Probleme zu verfolgen, als auch neue Errungenschaften in die Praxis zu übersetzen. Deutschland besaß nun gute Lehrer der Chemie und ebenso wissenschaftlich durchgebildete Männer, die an die Spitze industrieller chemischer Unternehmungen treten konnten und denen auch stets die geeigneten unentbehrlichen Hilfskräfte zu Gebote standen.

Wie Liebig, so haben es auch andere Koryphäen der deutschen Chemie, wie Wöhler, A. W. Hofmann, Kekulé, Bunsen, Kolbe u. a., für ihre Pflicht gehalten, ihre Arbeitskraft nicht nur eigener Forschung, sondern zu großem Teil auch dem Unterricht zu widmen und zwar in ausgiebigster Weise durch persönliche Unterweisung im Laboratorium, während z. B. in Frankreich Chemiker von entsprechender Bedeutung sich vornehm in ihren Laboratorien abschlossen, die höchstens wenigen Bevorzugten zugänglich gemacht wurden. Die glückliche Vereinigung der deutschen Universitätslaboratorien als Forschungs- und Lehrinstitute für die breite Masse der Chemiestudierenden hat Deutschland den ungeheueren Vorsprung vor anderen Ländern verschafft, den es heute auf dem Gebiet der Chemie noch besitzt, den zu verlieren die Gefahr aber in dem Maße wächst, wie eine in der Neuzeit stark wirkende Unterströmung an Boden gewinnt, die dahin strebt, Forschungs- und Lehrinstitute der Chemie völlig zu trennen. Die großen Forscher des vorigen Jahrhunderts, die gleichzeitig begeisterte Lehrer waren, lernten ihre Schüler genau kennen, verstanden es, sie nach Maßgabe von deren Begabung zu fördern und nach Beendigung der Lehrzeit den richtigen Mann an die richtige Stelle zu bringen. Gerade auch das hat der Entwicklung der Chemie in Deutschland genützt: Es bestand ein persönliches Verhältnis zwischen den Chemikern ersten Ranges und ihren Schülern, das diese an den Beruf fesselte und in der Berufsarbeit vorwärtstrieb. Denn es ist immer die Persönlichkeit, die mit fortreißt, aber nicht wenn sie sich isoliert, sondern nur dann, wenn sie im Leben steht, auch nicht wenn sie Fertiges lediglich schulmäßig überliefert, sondern nur, wenn sie gleichzeitig zu höheren Zielen zu führen verspricht. Damit versteht man den Erfolg Liebigs und der Männer, die den Typ der deutschen chemischen Laboratorien im 19. Jahrhundert schufen, deren Arbeitsleistungen das kraftvolle Aufblühen der organischen Chemie zur Folge hatte.

Allgemeine Bedeutung der organischen Chemie.

Wenden wir uns nach diesem Blick auf den Gang der — wenn man so sagen darf — individuellen Entwicklung der organischen Chemie schließlich zur Betrachtung ihrer allgemeinen Bedeutung zurück, so finden wir, daß diese auf verschiedenen Seiten menschlichen Kulturbedürfnisses verteilt liegt.

Die praktischen Errungenschaften der organischen Chemie haben dazu beigetragen, den Widerstand zu brechen, den die starre Gliederung der Erde dem Vordringen des Weltverkehrs und der ausgiebigen Gewinnung der Bodenschätze entgegensetzte, sie haben die Mittel an die Hand gegeben, die Schädigungen zu bekämpfen, die den Organismus in Gestalt von Krankheit und Krankheitsserregern bedrohen, sie haben Produkte hervorgebracht, die zur Auslösung von Genuß und Lebensfreude dienstbar zu machen sind, sie haben den an der Ausgestaltung der organischen Technik beteiligten Nationen geholfen, ihre materiellen Güter zu mehren, deren Besitz für die Völker die allgemeine Vorbedingung auch für das Gedeihen der Kunst und die Förderung der Wissenschaft bildet.

Das ist die eine Seite der Bedeutung der organischen Chemie. Die andere liegt weitab davon, mehr auf metaphysischem Gebiet.

Wie schon eingangs angedeutet worden ist und wie aus dem kurzen Überblick, der dann über die Ausgestaltung der Theorien der organischen Chemie zu geben versucht wurde, des näheren ersichtlich geworden sein dürfte, hat die Entwicklung spezielle der organischen Chemie den Vorstellungen feste Formen verliehen, die man über die atomistische Zusammensetzung der Materie seit dem frühesten Altertum sich gebildet, bis dahin aber experimentell in ihrer Berechtigung so wenig hatte beweisen können, daß noch ein Kant der Atomtheorie völlig ablehnend sich gegenüberstellen konnte. Aber keine von der Annahme der Atome abstrahierende, rein dynamische oder energetische Auffassung des chemischen Geschehens dürfte je imstande sein, eine so einfache, überzeugende und fast restlose Erklärung von dem Zustandekommen der komplizierten Isomerieverhältnisse zu geben, die bei den Kohlenstoffverbindungen aufgedeckt wurden, wie die chemische Atomtheorie es zu tun vermag.

So hat auch für die Fundamente der allgemeinen Naturbetrachtung die organische Chemie wertvollste Bausteine geliefert.

### Literatur.

Die spezielle, das Gebiet der organischen Chemie umfassende Literatur findet sich naturgemäß anfangs zerstreut in den Akademieberichten und Fachzeitschriften der verschiedenen Länder. Das erworbene Wissen wird dann zusammengefaßt in den entsprechenden Abschnitten der allgemeinen Lehrbücher, unter denen der 6. bis 9. Band des zehnbändigen Werks von BERZELIUS im Beginn des 19. Jahrhunderts die erste Stelle einnahm und in den chemischen „Handwörterbüchern“. Eine besondere Rolle spielt in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts auch der von BERZELIUS herausgegebene „Jahresbericht der Chemie“, in dem der Verfasser die neuen bedeutsamsten Arbeiten nicht nur registrierte, sondern auch kritisch beleuchtete. Die großen Fortschritte, welche die Chemie der Kohlenstoffverbindungen den Arbeiten LIEBIGS verdankt, hat dieser selbst in seiner „Anleitung zur Analyse organischer Körper“ (1. Auflage 1837) und in den ausführlichen Werken „Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie“ (1. Aufl. 1840) und „Die Tierchemie oder die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie“ (1. Auflage 1842) niedergelegt. Ideen, welche denen von LIEBIG verwandt und durch diesen angeregt waren, finden sich in der s. Z. auch viel gelesenen und wirkungsvollen Schrift von DUMAS und BOUSSINGAULT: „Essai de statique chimique des êtres organisés.“ Erst um die Mitte des 19. Jahrhunderts beginnen die ausschließlich der organischen Chemie gewidmeten eigentlichen Lehrbücher zu erscheinen, die Zeugnis davon ablegen, daß eine neue, schnell sich entwickelnde Epoche der organischen Chemie im Werden ist. Durchschlagenden Erfolg hatte der 1853 erschienene „Traité de Chimie organique“ von CH. GERHARDT (deutsch von RUD. WAGNER 1854) und dann das (unvollendet gebliebene) Lehrbuch von KEKULÉ (1861). Beide Werke haben bahnbrechenden Einfluß ausgeübt, weil sie die fruchtbaren Ideen der führenden Theoretiker einem großen Kreis von Fachgenossen nahe brachten und ihn zu gewinnen wußten. Mit der von Jahr zu Jahr wachsenden Bedeutung der organischen Chemie für Forschung und Lehre setzt dann in allen Kulturländern das Erscheinen einer stetig anwachsenden, geradezu unabsehbaren Hochflut von kleinen und größeren Lehrbüchern der organischen Chemie, sowie von Monographien über einzelne Kapitel der Kohlenstoffverbindungen ein. Diese Bücher, wenn sie ihrer Zweckbestimmung auch vortrefflich gedient haben und z. T. noch dienen, sind, von allgemeinem Gesichtspunkt aus betrachtet, doch nur als von ephemerer und lokaler Bedeutung einzuschätzen. Von den ältesten dürften wegen ihrer weiten Verbreitung für Deutschland etwa die Bücher von GORUP-BESANEZ, LIMPRICHT, LÖWIG, STRECKER, WÖHLER, sowie das auf dualistischer Grundlage aufgebaute Lehrbuch der organischen Chemie von H. KOLBE (1854) anzuführen sein, für England die von ROSCOE und SCHORLEMMER, für Rußland das von BUTLEROW, für Frankreich die von WURTZ und NAQUET. Der synthetischen Chemie hat BERTHELOT durch Abfassung seines Werkes „Chimie organique fondée sur la synthèse“ (1860) besondere Dienste geleistet.

Nach den in theoretischer Hinsicht epochemachenden und führenden Werken eines LIEBIG, GERHARDT, KEKULÉ hat für die chemische Weltliteratur eine praktische

und dauernde Bedeutung erst wieder das Sammelwerk von F. BEILSTEIN (1. Auflage 1881) erlangt, das eine lückenlose Zusammenstellung sämtlicher bekannter Kohlenstoffverbindungen umfaßt; ferner das Formellexikon von M. M. RICHTER, das dem Gedanken entsprungen ist, eine Orientierung in dem sonst unübersehbaren Literaturgebiet der organischen Chemie dadurch zu ermöglichen, daß die Registrierung sämtlicher Kohlenstoffverbindungen nach ihrem Kohlenstoffgehalt in systematisch geordnetem Formelsystem erfolgt. Das RICHTERSche Registriersystem beginnen alle Zeitschriftenregister allmählich einzuführen.