

## Entwicklung der chemischen Formelsprache\*

Von Prof. Dr. C. A. GROB

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

Es sind ungefähr hundert Jahre vergangen, seitdem die heutige, von allen Chemikern der Welt benützte Formelsprache eingeführt wurde. Es erscheint daher angebracht, den Werdegang dieser Symbolik einmal zusammenzufassen, den heutigen Stand festzulegen und auf die Möglichkeiten einer Weiterentwicklung hinzuweisen.

Es ist jedem Chemiker klar, daß die moderne Chemie ohne die Ausdrucksmöglichkeiten durch chemische Formeln undenkbar wäre. Im weiteren ist es kein Zufall, daß die gewaltige Entwicklung der chemischen Industrie bis zur heutigen Prominenz mit dem Aufkommen der modernen Formelsprache zusammenfällt. Die Behauptung ist keinesfalls übertrieben, daß die Leistungsfähigkeit der Chemie sowohl in praktischer wie in theoretischer Hinsicht begrenzt bleibt durch die Ausdrucksmöglichkeiten unserer Formeln. In anderen Worten, je leistungsfähiger die Formeln, um so besser können wir die Zusammensetzung und das Verhalten der stofflichen Welt beschreiben und verstehen.

Man gibt sich in der Regel zu wenig Rechenschaft darüber, welche Schwierigkeiten überwunden werden mußten, bis die chemischen Formeln in ihrer heutigen Form geschaffen waren. Aus diesem Grunde ist es vorteilhaft, mit der Frühzeit der Chemie, welche allgemein als die Epoche der Alchemie bezeichnet wird, zu beginnen. Aus der Gegenüberstellung der Alchemie und der modernen Chemie gewinnt man erst die notwendige Perspektive.

Die Ära der Alchemie erstreckte sich über zweitausend Jahre hinweg und reicht bis nahe an unsere Zeit heran. Noch NEWTON soll sich ernstlich mit alchemischen Studien befaßt haben. Es besteht aber kein Zweifel darüber, daß die Alchemie mit unserer heutigen Wissenschaft wenig Gemeinsames besaß. Verwandt ist nur das Bestreben, herauszufinden, was geschieht, wenn man Stoffe vereint und trennt. Grundverschieden ist die Einstellung des Experimentators. Die frühere Einstellung unterscheidet sich von der heutigen dadurch, daß chemische Vorgänge nicht bloß als solche, sondern gleichzeitig symbolisch betrachtet wurden. Man beobachtete wohl natürliche, äußere Vorgänge. Diese wurden aber automatisch mit religiösen oder philosophischen Vorstellungen verbunden. Dabei wurde keine scharfe Grenze zwischen äußerer Erfahrung und innerem Erleben gezogen. Man war, wie man heute sagt, nicht objektiv.

\* Nach einem Vortrag, gehalten in Basel am 4. Februar 1954.

Ferner war die Alchemie weitgehend eine Geheimlehre. Aus diesen Gründen sagen die Schriften der Alchemisten dem geschulten Psychologen mehr als dem heutigen Chemiker.

Bei den Versuchen der Alchemisten wurden aber zahlreiche Kenntnisse gewonnen, welche von der modernen Chemie übernommen worden sind. In diesem Sinne hat sich die moderne Experimentalchemie aus der Alchemie entwickelt. Auch vieles Handwerkliche der chemischen Praxis stammt aus jener Zeit.

Die Alchemie entwickelte, ebenso wie die moderne Chemie, eine Formelsprache. Diese unterscheidet sich von den heutigen Formeln in der Art der Abstraktion und in den wesentlich geringeren Ausdrucksmöglichkeiten. Einen Eindruck der alchemischen Zeichenschrift des Mittelalters vermittelt das folgende Bild (Abb. 1). Die Zeichen stehen an Stelle der wörtlichen Bezeichnung von Stoffen und Laboratoriumsoperationen, wie Destillieren, Kristallisieren usw. Wenn die Entwicklung in diesem Sinne weitergegangen wäre, hätten wir heute über eine halbe Million Formelzeichen. Wir kommen jetzt mit ungefähr hundert Symbolen, der Zahl der Elemente, aus, wobei nur wenige Dutzend häufiger verwendet werden.

Das Wesentliche dieser alten Formelsprache läßt sich folgendermaßen zusammenfassen. Die Zeichen stehen an Stelle geschriebener Worte und geben keine Auskunft über die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Stoffe, das Merkmal der heutigen Formeln. Ferner sollten die alchemischen Traktate nur dem Eingeweihten verständlich sein. Die Formelsprache hat deshalb Züge einer Geheimschrift, wie ja die Alchemie weitgehend eine Geheimlehre war.

Die eben betrachtete Art der Formelsprache hat sich jahrhundertlang erhalten. Es muß auch erwähnt werden, daß die theoretische Basis der Alchemie noch die Elementenlehre des ARISTOTELES war. Diese sah als die vier Grundstoffe Feuer, Luft, Wasser und Erde an und wurde bis zur Neuzeit ohne Kritik hingenommen. Eine Weiterentwicklung der Formelsprache war nur auf Grund einer besseren Einsicht in die Natur der Materie möglich, und diese wiederum konnte erst auf Grund einer anderen Einstellung der Natur gegenüber gewonnen werden. Man mußte sich gewöhnen, zwischen Phantasie und Erfahrung zu unterscheiden. Man mußte auch lernen, präzise Fragen an die Natur zu stellen, d. h. man mußte lernen, richtig zu experimentieren.

::: ὁραταῖτα λασημα καὶ νοσημα :::

Ερμηνευτικὴ νοσηματικὴ ἱερατικὴ ἐχνης καὶ  
 χρυσοῦλου βιβλίου :

5 ἄργυρος α· χρυσοῦ ρ· χρυσοῦ ρινικισμα α· ἄργυρος ρ·  
 ὕδραργυρος δ· χρυσοῦ πέλαα π· χρυσοῦ καὶ καὶ  
 μένος κ· χρυσοκόλλα κ· χρυσοῦ μάημα μ·  
 ἄργυρου γη γ· ἄργυρου χρυσοκόλλα ε· ἄργυρος  
 10 κεκαυμένος ε· χαλκός κυπρίος ρ· χαλκοῦ γη  
 δ· χαλκοῦ ρινικισμα ρ· χαλκοῦ πέλαον π· χαλ  
 κός κεκαυμένος ρ· χαλκοῦ ἰός δ· ὠρίχαλκος ὠ·  
 χαλκός ρ· κασίτηρος ρ· ὀμόλιβδος ο·  
 κρονοςφαιων μολιβδός χαλκος κ· μολιβδου γη  
 15 δ· μολιβδου ρινικισμα ρ· μολιβδός κεκαυμ  
 η· ἄλλως κασίτηρος κ· κασίτηρου γη γ· κασίτη  
 ρου ρινικισμα ρ· κασίτηρου πέλαον π· κασίτηρος  
 κεκαυμ ρ· νεφέλη ν· λιθάρτυρον λευκόν πε  
 20 γήσαν λ· νεφέλων ξανθὸν πατάου π· λιθάρ  
 τυρον λ· θρόου ἀπύρον θ· θήα θ· θρόου  
 θήκτου θ· ἀφροσέλιον φ· οἶνος ἀμνέος ο·  
 25 ραφανίον ἐλαϊον φ· κικίον ἐλαϊον κ· νίρον ν·  
 θ· πυπύρεω σχισι \*· ἑρπύς θ· πυρίτης  
 η· κεδμία κ· μαγνησιὰ μ· ἄλας θ· ἄλας  
 κοίνας α· κ· κ· ἡλιανός η· ἄσβεστος  
 α· σίνοπτις πονη κ· ἰππ· ἄλλως γ· χαλ  
 30 κ· ἀσβός χ· χαλκός χ· ἄλλι· ἐλιόφιον ρ· θα  
 λασσα ὑδατ ὠ· ομφρία ὑδατ ὠ· ὕδωρ  
 ἡμέραι δ· νύκτες θ· ὥραι ε· ἡμέροῦ νηίου

Abb. 1

(Die Klischees der Abb. 1-4 stammen aus H. E. FIENZ-DAVID, Die Entwicklungsgeschichte der Chemie, Verlag Birkhäuser, Basel)

Als erster hat bekanntlich der Engländer ROBERT BOYLE Ende des 17. Jahrhunderts diese Forderung aufgestellt, indem er das Experiment als Grundlage der Erkenntnis in den Vordergrund stellte. Dieser Forderung ist zuerst der Franzose LAVOISIER Ende des 18. Jahrhunderts in ausgeprägter Weise nachgekommen. LAVOISIER benutzte als erster die Waage konsequent bei seinen Versuchen und gilt als der Urheber der quantitativen Chemie. Er zeigte unter anderem, daß Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt ist und daß Luft ein Gasgemisch darstellt. Damit war die alte Elementenlehre des ARISTOTELES erledigt.

Die neugewonnenen Erkenntnisse hatten bereits zu Lebzeiten LAVOISIERS eine Einwirkung auf die Formel-

sprache. So schlugen zwei Zeitgenossen LAVOISIERS, ADET und HASSENFRAZT, neue Zeichen für einige einfache Stoffe vor (Abb. 2). An diesen Formeln ist folgendes neu. Es wird zum erstenmal zwischen einfachen und zusammengesetzten Stoffen unterschieden. So wird Wasser durch die Zeichen für Wasserstoff und Sauerstoff symbolisiert. Kohlensäure bzw. Kohlendioxyd wird als Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff erkannt; Schwefelsäure als Verbindung von Schwefel und Sauerstoff, was allerdings nicht ganz richtig ist. Calciumphosphat wird als Kombination von Kalkerde, Phosphor und Sauerstoff aufgefaßt.

Diese neue Symbolik ist noch unhandlich und zum Teil unkorrekt, insofern nämlich, als in vielen Fällen die

Zusammensetzung der Verbindungen nicht richtig erkannt worden war. Ferner wird noch kein Versuch gemacht, die quantitative Zusammensetzung der Stoffe in den Formeln zu Ausdruck zu bringen. Immerhin kommen diese Formeln der heutigen Schreibweise beträchtlich näher.

Die weitere Entwicklung wurde durch die Atomtheorie, welche DALTON im Jahre 1804 aufstellte, ausgelöst. DALTON wies nach, daß sich die Elemente nicht in beliebigen Mengen miteinander verbinden, sondern in bestimmten Gewichtsverhältnissen. Er zog aus dieser Tatsache den wichtigen Schluß, daß die Materie aus kleinsten, chemisch nicht weiter zerlegbaren Bausteinen, den Atomen, zusammengesetzt sei. Auf Grund der gefundenen Gewichtsverhältnisse konnte er die sogenannten Atomgewichte ausrechnen. Die Atomgewichte sind relative Zahlen, die DALTON auf das leichteste Element, Wasserstoff, mit dem Grundwert 1 bezog.

Sauerstoff: —	Wasser: )
Stickstoff: /	Kohlensäure: C
Wasserstoff: )	Schwefelsäure: C
Kohlenstoff: C	Kupferoxyd: C
Schwefel: )	Silbernitrat: A
Phosphor: )	Bleioxyd: P
Kalkerde: C	Natriumsulfat: S
Baryt: B	Phosphorsaurer Kalk: C
Soda: S	
Kupfer: C	
Blei: P	
Silber: A usw.	

Abb. 2

Diese neuen Einsichten wirkten sich unmittelbar auf die Formelsprache aus. DALTON selbst führte neue Zeichen für die Elemente ein, welche jetzt nicht nur eine Stoffbezeichnung darstellten, sondern ebenfalls das relative Gewicht des Elementes ausdrückten (Abb. 3). Damit kommt zum ersten Male ein quantitativer Aspekt in die Formelsprache. Das Zeichen  $\odot$  bedeutet jetzt nicht nur «Wasserstoff», sondern eine Gewichtseinheit Wasserstoff. Die meisten Atomgewichte in Abb. 3 sind ziemlich ungenau. Die richtigen Werte stehen in Klammern. DALTON berechnete seine Zahlen unter falschen Voraussetzungen, auf die hier nicht weiter eingegangen werden kann. Wasser schrieb er  $\odot\odot$ , also als Kombination von einem Teil Wasserstoff und sieben Teilen Sauerstoff. In Wirklichkeit ist das Verhältnis 1 : 8. Ungenau sind auch die übrigen Verbindungen.

Die Ideen DALTONS wurden sofort von seinen Zeitgenossen, hauptsächlich aber von BERZELIUS in Schweden, aufgegriffen. Anhand einer großen Zahl sehr sorgfältig ausgeführter Analysen stellte BERZELIUS bedeutend genauere Atomgewichtstabellen auf. Eine solche Tabelle aus dem Jahre 1828 ist in Abb. 4 abgebildet.

Auf dieser Tabelle ist ein weiterer großer Fortschritt gegenüber der Symbolik DALTONS ersichtlich. BERZELIUS hatte den glänzenden Einfall, die Elemente, anstatt mit unhandlichen Symbolen, mit ihren lateinischen Anfangsbuchstaben zu bezeichnen, eine Konvention, die heute noch beibehalten wird. Zu jedem Element schrieb er die zum Teil sehr genauen Atomgewichte hin. Hier liegt weitgehend die uns geläufige Schreibweise anorganischer Verbindungen vor, allerdings mit einigen Schönheitsfehlern. So benutzte BERZELIUS durchstrichene Zeichen, wie z. B. H, N, S, P, und zwar in Fällen, in denen wir  $H_2$ ,  $N_2$  usw., also Moleküle, schreiben würden. Dies kommt daher, daß BERZELIUS die Existenz von Molekülen der Elemente noch nicht anerkannte.

Es dürfte aufgefallen sein, daß bis jetzt noch nicht von Formeln organischer Verbindungen die Rede war. Dies rührt daher, daß die Entwicklung der organischen Chemie

H = $\odot$	= 1 g Wasserstoff (1)*
N = $\odot$	= 5 g Stickstoff (14)
C = $\bullet$	= 5 g Kohlenstoff (12)
O = $\circ$	= 7 g Sauerstoff (16)
P = $\oplus$	= 9 g Phosphor (39)
S = $\oplus$	= 13 g Schwefel (32)
Hg = $\odot$	= 167 g Quecksilber (200)
Cu = $\odot$	= 56 g Kupfer (65) usw.

$H_2O$ oder $HO$ = $\odot\circ$	= Wasser	} Binäre Atome
$NH_3$ = $\odot\odot\odot$	= Ammoniak	
$NO$ = $\odot\circ$	= Stickstoffoxyd	} Ternär
$C_2H_4$ = $\odot\bullet$	= Äthylen (ölbildendes Gas)	
$CO$ = $\odot\bullet$	= Kohlenmonoxyd	} Quaternär
$N_2O$ = $\odot\odot\circ$	= Stickoxydul	
$H_2S$ = $\odot\oplus\odot$	= Schwefelwasserstoff	} Sextenär usw.
$C_2H_4O_2$ = $\odot\bullet\odot\circ\bullet\odot$	= Essigsäure	

Abb. 3

mic später einsetzte. Gegen Mitte des 19. Jahrhunderts, als es bereits möglich war, viele anorganische Verbindungen exakt zu formulieren, herrschte in der organischen Chemie noch völlige Verwirrung. Man kannte wohl die Zusammensetzung einiger organischer Verbindungen in bezug auf die Art und die Anzahl der in der Verbindung enthaltenen Atome. Man wußte aber nicht, wie die einzelnen Atome im Molekül zusammenhingen. Die Unsicherheit war so groß, daß noch 1860 für die einfach gebaute Essigsäure sechzehn verschiedene Formeln in Gebrauch waren.

\* Die Klammern enthalten die richtigen Atomgewichtszahlen.

Name.	Formel.	O=100.	H=1.
Sauerstoff	O	100,000	16,026
Wasserstoff	H	6,2398	1,000
Stickstoff	H	12,4796	2,000
	N	88,518	14,186
Schwefel	N	177,036	28,372
	S	201,165	32,239
Phosphor	S	402,330	64,478
	P	196,155	31,436
Chlor	P	392,310	62,872
	Cl	221,325	35,470
Jod	Cl	442,650	70,940
	J	768,781	123,206
Natron	J	1537,562	246,412
	Na	390,897	62,646
Natriumsuperoxyd	Na	881,794	141,318
Kali	K	589,916	94,541
Kaliumsuperoxyd	K	789,916	126,593
Schwefelsaures Kali	KS	1091,081	174,859
— Eisenoxydul	FeS	940,378	150,706
— Eisenoxyd	FeS <sup>2</sup>	2481,906	397,754
Eisenchlorür	FeCl	781,863	125,303
Eisenchlorid	FeCl <sup>2</sup>	2006,376	321,545
Quecksilberchlorür	HgCl	2974,295	476,666
Quecksilberchlorid	HgCl <sup>2</sup>	1708,472	273,803
Cyaneisenkalium	FeNC + 2KNC	2308,778	370,008
Alaun	KS + 24Si <sup>2</sup> + 24H	5936,406	951,378
Feldspath	KSi + 24Si <sup>2</sup>	3542,162	567,673

Abb. 4. Formulierungen des BERZELIUS von Elementen und einigen Verbindungen  
Aus I. J. BERZELIUS, Jahresbericht. 1828

Die spätere Entwicklung der Formeln organischer Verbindungen ist in Anbetracht der den Kohlenstoffverbindungen eigenen Art der Verkettung ohne weiteres verständlich. Um den Aufbau organischer Verbindungen zu verstehen, mußte zuerst ein ganz neuer Begriff in die Chemie eingeführt werden, nämlich der der *Wertigkeit*. Dies erfolgte im Jahre 1857, und zwar gleichzeitig von KEKULÉ und COUPER. Die Wertigkeit wurde definiert als die Fähigkeit eines Atoms, eine bestimmte Anzahl anderer Atome zu binden. So fiel es

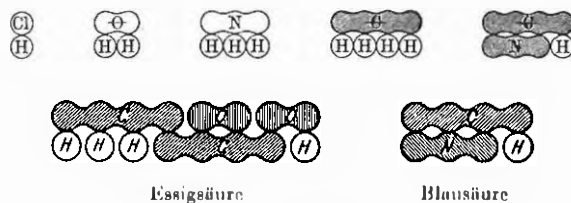


Abb. 5

KEKULÉ auf, daß beispielsweise die Halogene, also Fluor, Chlor, Brom und Jod jeweils ein Atom Wasserstoff binden, Sauerstoff und Schwefel hingegen zwei. Für die Entwicklung der organischen Chemie war aber ausschlaggebend, daß Kohlenstoff bei dieser Betrachtungsweise vierwertig erscheint. Demnach erfolgte der Aufbau organischer Verbindungen gesetzmäßig. Von enormer Bedeutung war der weitere Schluß KEKULÉS, daß sich Kohlenstoffatome auch untereinander unter Betätigung einer Valenz binden können, wobei Ketten und Ringe entstehen. KEKULÉ ver-

	Empirische Formel	Strukturformel
Wasser . .	H <sub>2</sub> O	H-O-H
Ammoniak .	NH <sub>3</sub>	H-N   H
Methylamin	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -N   H
Methan . .	CH <sub>4</sub>	H   H-C-H   H
Butan . . .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	H H H H         H-C-C-C-C-H         H H H H
Cyclohexan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	H H     H-C C-H     H-C C-H     H H

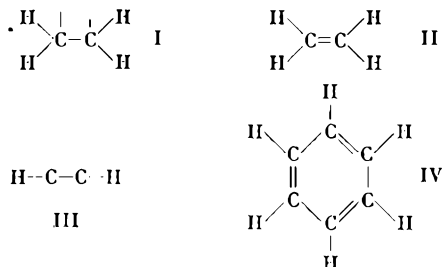
Abb. 6

suchte auch, seine Vorstellungen bildlich darzustellen. Einige seiner ersten Formeln sind in Abb. 5 abgebildet.

Diese Formeln vermitteln zum erstenmal eine Vorstellung der Art, wie die einzelnen Atome im Molekül zusammenhängen, womit das bildliche Denken in der Chemie möglich wurde. Hier beginnt die Ära der sogenannten *Strukturchemie*.

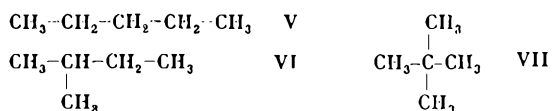
Die graphische Darstellung KEKULÉS wurde kurz darauf von COUPER vervollkommenet, und zwar durch Einführung eines überaus wichtigen Symbols, nämlich des *Bindestriches*. Dieser Strich deutet die unmittelbare Bindung zweier Atome an. Gleichzeitig wurden an Stelle der unpraktischen Kreise KEKULÉS die Buchstaben-symbole von BERZELIUS in die organische Chemie eingeführt. Auf diese Weise entstanden unsere wohlbe- kannten Strukturformeln, von denen einige einfache Vertreter in Abb. 6 zu sehen sind.

Während die Formulierung gesättigter organischer Moleküle auf diese Weise widerspruchlos erfolgen konnte, bereitete die Formulierung der sogenannten *ungesättigten* Verbindungen KEKULÉ und seinen Zeitgenossen große Schwierigkeiten, weil man mit dem damaligen Gesetz der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs in Konflikt geriet. Im einfachen Äthylen (I) beispielsweise bleibt je eine Valenz der beiden Kohlenstoffatome unbesättigt.

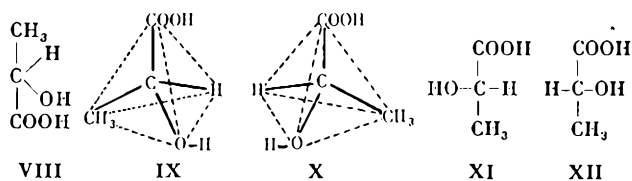


Kohlenstoff erscheint hier nur dreiwertig. Um das Gesetz der konstanten Vierwertigkeit des Kohlenstoffs nicht preisgeben zu müssen, führte KEKULÉ die sogenannte *Doppelbindung* ein, was zur bekannten Formulierung II des Äthylens führte. Um Acetylen (III) richtig formulieren zu können, führte KEKULÉ später auch noch die Dreifachbindung ein. Er sah auch die Möglichkeit vor, eine Kette von Doppelbindungen zu einem Sechsering zu schließen, was zur Formulierung IV des Benzols sowie anderer aromatischer Verbindungen führte. Wir werden auf diese Formeln noch zurückkommen, denn sie sind, wie wir heute wissen, die schwächste Seite unserer heutigen Schreibweise.

Besonders fruchtbar erwiesen sich die neuen Formelbilder der Strukturchemie zur Erklärung der verschiedenen Arten der *Isomerie*. Mit Isomerie bezeichnet man die Erscheinung, daß es verschiedene Substanzen gleicher Zusammensetzung gibt. So sieht die Strukturlehre KEKULÉS z. B. drei verschiedene Stoffe der Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  vor. Die drei möglichen, isomeren Pentane V, VI und VII sind längst aufgefunden worden.



Die Erfahrung stimmt auch in viel komplizierteren Fällen mit der Theorie überein. Eine Schwierigkeit mußte aber noch überwunden werden. Es blieben nämlich Isomeriefälle übrig, die mit der ursprünglichen Form der Strukturlehre nicht erklärbar waren. Man kannte beispielsweise zwei Milchsäuren der Zusammensetzung  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ , welche beide eindeutig die Struktur VIII be- saßen.



Die beiden Isomeren zeigten dasselbe chemische und physikalische Verhalten, bis auf die Art der Drehung des polarisierten Lichtes. Beide drehten das Licht um denselben Betrag, aber im entgegengesetzten Sinne.

Das Rätsel solcher anomaler Isomeriefälle fand erst 1874 eine befriedigende Lösung, und zwar durch VAN'T HOFF und LE BEL. Diese beiden Forscher wiesen erstmals darauf hin, daß die bisherigen Strukturformeln nur eine zweidimensionale Betrachtungsweise darstellen, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffs in Wirklichkeit aber dreidimensional, und zwar tetraedisch angeordnet seien. Nach dieser räumlichen Anschauung mußte es zwei spiegelbildlich gebaute Milchsäuren IX und X geben. Die vier Valenzen des Kohlenstoffs weisen in die Ecken eines umschriebenen Tetraeders. Damit kann die räumliche Anordnung ziemlich gut angedeutet werden. Man bezeichnet solche Formeln als *Konfigurationsformeln*. Wenn man die verschiedenen Atome nach bestimmten Regeln auf eine Ebene projiziert, erhält man die entsprechenden Projektionsformeln XI und XII.

Die Strukturtheorie und die Formeln KEKULÉS und COUPERS lösten eine neue Ära aus, welche oft als die Zeit der klassischen organischen Chemie bezeichnet wird. Mit Hilfe der Regeln der Wertigkeit und dem Tetraedermodell des Kohlenstoffatoms konnten die Chemiker die Atome auf die verschiedensten Arten kombinieren und sich unzählige neue Verbindungen ausdenken. Da gleichzeitig neue Reaktionen und synthetische Methoden aufgefunden wurden, nahm die Möglichkeit, neue Verbindungen herzustellen, ständig zu. Infolge der einsetzenden intensiven Forschung stieg die Zahl bekannter organischer Verbindungen von einigen Hunderten auf die heutige Zahl von etwa 700000 an. Ein gewisser Teil der neuen Stoffe war praktisch verwertbar, was zum Entstehen neuer Industrien, wie der Farbstoff-, Kunststoff- und der pharmazeutischen Industrie, führte. Gleichzeitig wurde die Struktur einer großen Zahl von Naturstoffen bestimmt und diese zum großen Teil auch synthetisiert.

Trotz der großen Erfolge der Strukturchemie war eine wichtige Frage während etwa sechzig Jahren um keinen Schritt weitergekommen, nämlich die der Bindung der Atome und der Bedeutung des universell gebrauchten Bindestrichs bzw. Valenzstrichs.

Die Lösung dieser Frage gelang erst auf Grund neuer physikalischer Erkenntnisse über den Bau der Atome. Es waren LEWIS<sup>1</sup> und KOSSEL<sup>2</sup>, welche 1916 erkannten, daß die Atome durch die sogenannten Valenzelektronen zusammengehalten werden. Auf Grund einfacher Überlegungen kamen sie zum Schluß, daß der klassische Valenzstrich einem Elektronenpaar entspricht. Der Bindestrich erhielt damit Substanz. Man kann die Elektronennatur der chemischen Bindung in den Strukturformeln in folgender Weise andeuten:

<sup>1</sup> G. N. LEWIS, J. Amer. Chem. Soc. 38, 762 (1916).

<sup>2</sup> W. KOSSEL, Ann. Physik 49, 229 (1916).



Valenzstrichsymbolik ist deshalb weitgehend eine graphische Angelegenheit.

Wir kommen damit zum Kernpunkt der neueren Entwicklung, vor allem der organischen Chemie.

Die Chemie der letzten hundert Jahre basierte auf der Strukturlehre KEKULÉS und COUPERS und befaßte sich mit der Art und der Anordnung der Atome im Molekül. Heute wendet sich das Interesse immer mehr dem Verhalten der Moleküle zu, sei es chemisch, physikalisch oder biologisch. Man möchte wissen, wie und warum chemische Reaktionen sich abspielen, und eines der Hauptziele der Chemie wird erst erreicht sein, wenn es gelingt, chemische Reaktionen einigermaßen im voraus zu berechnen.

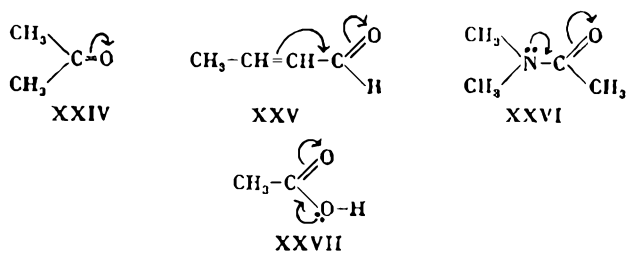
Diese Fragen hängen, wie wir gesehen haben, mit der Elektronennatur der chemischen Bindung zusammen. Aus diesem Grunde interessiert man sich immer mehr für die Elektronenhüllen, in welche die Atomkerne eingebettet sind. Die tragende Theorie dieser Betrachtungsweise ist die *Elektronentheorie der Valenz*, welche in den letzten dreißig Jahren durch das Zusammenwirken von Mathematikern, Physikern und Chemikern entstanden ist<sup>4</sup>. Wie die Strukturlehre als Ausdrucksmittel die Strukturformeln geschaffen hat, so entwickelte die Elektronentheorie eine eigene Symbolik, welche in Ermangelung eines besseren Ausdruckes als die Symbolik der *gebogenen Pfeile* bezeichnet werden soll. Es handelt sich hier nicht um eine neue Formelsprache, denn das Atomgerüst wird mit den bisherigen Strukturformeln abgebildet. Man versucht aber die Leistungsfähigkeit dieser Formeln durch Andeutung der Elektronenverschiebungen mittels gebogener Pfeile zu erhöhen.

Diese Symbolik wurde vor ungefähr dreißig Jahren von ROBINSON<sup>6</sup> in England eingeführt und hat sich im ganzen angelsächsischen Sprachgebiet, zum Teil auch auf dem europäischen Festlande eingebürgert. Die etwas langsame Verbreitung der Elektronentheorie beruht unter anderem darauf, daß sie auf einer viel breiteren Basis aufgebaut ist als die klassische Strukturlehre. Während man bei der letzteren mit einigen einfachen Vorstellungen auskommt, setzt die Elektronentheorie gewisse physikalische Kenntnisse voraus.

Die Symbolik der gebogenen Pfeile eignet sich sowohl zur Beschreibung von mesomeren Verbindungen als auch, um die Bewegung der Elektronen während einer Reaktion anzudeuten.

Die nachfolgenden Formeln sind wohlbekannt Beispiele mesomere Moleküle in der Schreibweise der englischen Schule der Elektronentheorie, deren Exponenten ROBINSON und INCOLD sind. Die Pfeile deuten an, wie die Elektronen von den Lagen, die ihnen die klassische

Strukturlehre zuweist, wegstreben. Diese Pfeilsymbolik ist in den meisten Fällen handlicher als die oben erwähnte Formulierung mittels Grenzformen. Damit kann angedeutet werden, daß bereits einfache Carbonylverbindungen mesomer sind, indem das Doppelbindungselektronenpaar in Aceton (XXIV) zu etwa 50% in Richtung des Pfeiles polarisiert ist. Nur so kann man seine

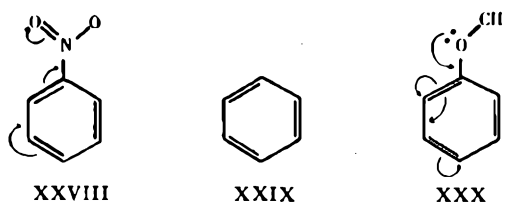


charakteristische Reaktivität verstehen. Dasselbe gilt für die folgende Verbindung, den Crotonaldehyd (XXV), mit dem Unterschiede, daß sich die Elektronenverschiebung teilweise noch auf die benachbarte Doppelbindung ausdehnt.

Die Amide, von denen hier als einfacher Vertreter das N-Dimethyl-acetamid (XXVI) abgebildet ist, wurden frühzeitig als mesomere Verbindungen, d. h. als nicht mittels der klassischen Symbolik beschreibbare Substanzen erkannt. Die durch Pfeile angedeutete Elektronenverschiebung erklärt, weshalb hier die typischen Amin- und Ketoneigenschaften weitgehend verlorengegangen sind. Endlich sind alle Carbonsäuren, wie die Essigsäure (XXVII), mesomer. Diese Mesomerie ist eine der Hauptursachen der stark sauren Natur dieser Substanzen.

Bei richtiger Anwendung der Pfeilsymbolik kann in vielen Fällen vorausgesehen werden, an welchen Stellen im Molekül eine gegebene Reaktion einsetzen kann. Im großen ganzen ist man aber noch weit von einer quantitativen Behandlung des Problems entfernt.

Als Beispiel diene der Vergleich dreier aromatischer Verbindungen, nämlich des Nitrobenzols (XXVIII), des Benzols (XXIX) und des Anisols (XXX). Die richtige



Anwendung der Pfeilsymbolik läßt erkennen, daß im Nitrobenzol (XXVIII) die Elektronen von der ortho- und para-Stellung weggezogen werden und daß deshalb elektrophile, d. h. elektronensuchende Reagenzien eher in der meta-Stellung angreifen werden. Streng genommen müßte die sich während der Reaktion ausbildende Ladungsverteilung mitberücksichtigt werden, was aber in diesem Zusammenhang zu weit führen würde.

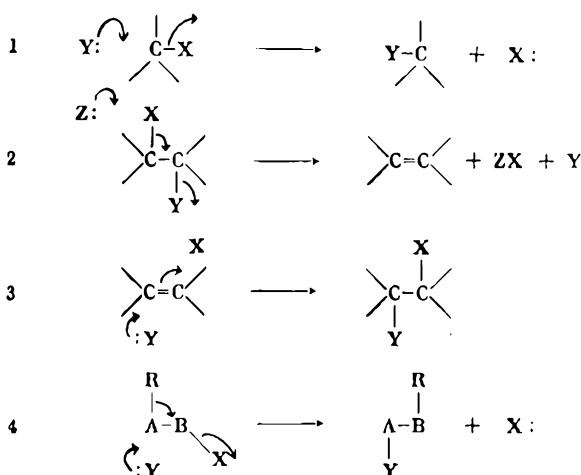
<sup>4</sup> Vgl. die ersten Zusammenfassungen dieser Theorie: R. ROBINSON, *Outline of an Electrochemical (Electronic) Theory of the Course of Organic Reactions*, The Institute of Chemistry of Great Britain and Ireland, London 1932; C. K. INCOLD, *Principles of an Electronic Theory of Organic Reactions*, Chem. Rev. 15, 225 (1934).

<sup>6</sup> W. O. KERMACK und R. ROBINSON, J. Chem. Soc. 121, 433 (1922).

Im Anisol (XXX) herrscht der umgekehrte Elektronenzug vor, so daß die ortho- und para-Stellungen bei elektrophilen Substitutionen, wie der Bromierung, bevorzugt werden.

Die Elektronentheorie läßt auch verstehen, weshalb Nitrobenzol am langsamsten, Benzol viel schneller und Anisol bei weitem am schnellsten bromiert wird. Die absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich aber heute noch nicht im voraus berechnen. Es sei aber bemerkt, daß die angedeuteten Verschiebungen der Doppelbindungs- oder  $\pi$ -Elektronen keineswegs eine Spekulation bedeuten, sondern mit physikalischen Methoden genau nachgewiesen werden können.

Es folgen nun einige Beispiele für die Beschreibung von Reaktionsabläufen<sup>9</sup> mittels der Pfeilsymbolik. Eine der Hauptaufgaben der Elektronentheorie ist die Klassifizierung einer Unmenge von Beobachtungen und Tatsachen. Die Elektronentheorie gestattet, heute praktisch alle Reaktionen in Typen einzuteilen, was das Verständnis der organischen Chemie bedeutend erleichtert. Einige der wichtigsten Reaktionstypen sind auf dem folgenden Schema eingezeichnet.

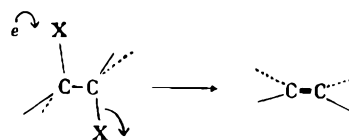


- 1 stellt den verbreitetsten Reaktionstypus überhaupt, nämlich die sogenannte Austausch- oder Substitutionsreaktion, dar. Hier ersetzt eine Gruppe Y eine Gruppe X. Von diesem Typus gibt es noch Untergruppen.
- 2 stellt die Abspaltungsreaktion dar. Ein Abspaltungsreagens greift die Gruppe X an. Gleichzeitig löst sich Y ab unter Bildung einer Doppelbindung.
- 3 stellt den umgekehrten Prozeß, nämlich die Additionsreaktion, dar. Wie man weiß, erfolgt die Addition stufenweise, d. h. erst wird X, dann Y addiert.
- 4 Dieses Schema faßt eine große Zahl sogenannter Umlagerungsreaktionen zusammen. Während sich X ablöst, beginnt eine Gruppe R Platz zu wechseln. Anschließend wird eine Gruppe Y wieder angelagert. Solche Umlagerungen, bei denen sich das Atomgerüst ändert, stellten lange Zeit ein Rätsel dar. Heute sind sie gut untersucht und können in vielen Fällen vorausgesehen werden.

Endlich sind die gebogenen Pfeile das Ausdrucksmittel des neuesten Zweiges der organischen Chemie, der soge-

nannten *Stereoelektronik*. Die Stereoelektronik beschreibt die räumliche Anordnung der Elektronen und verhält sich zur klassischen Elektronentheorie wie die Stereochemie zur alten Strukturlehre.

Es ist durch das Studium vieler Reaktionen klar geworden, daß Elektronenbewegungen in Molekülen gewissen Gesetzen gehorchen und daß es bevorzugte Wege für den Übergang von Elektronen von einer Bahn zur anderen gibt. Es sei wenigstens anhand eines Beispiels erläutert, um was es hier geht:



Das obige Schema stellt die Abspaltung zweier Atome X, z. B. Halogen, von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen dar, und zwar wird die Abspaltung durch den Eintritt von Elektronen aus einem Metall, wie Zink, ausgelöst. Die Elektronen sind mit dem Buchstaben e angedeutet. Die Stereoelektronik sagt nun aus, daß die Abspaltung unter Bildung eines Olefins am leichtesten gehen wird, wenn die vier beteiligten Atome (also X, C, C und X) in einer Ebene liegen und wenn die beiden Atome X antiparallel stehen.

Aus dem bisher Gesagten ist hervorgegangen, daß die klassischen Strukturformeln jeweils dort versagen, wo es sich darum handelt, die Lage der Elektronenwolken anzugeben, was besonders in ungesättigten und aromatischen Verbindungen der Fall ist. Seit kurzem mehren sich die Zeichen, daß es in gewissen Fällen nicht einmal möglich ist, die Lage von Einfachbindungselektronen genau festzulegen, was zu weiteren Formulierungsschwierigkeiten führt.

Trotz diesen Mängeln werden unsere Valenzstrichsymbole weiterhin nützlich und ausreichend sein, solange es sich nur um die Kennzeichnung des Atomgerüsts handelt. Bei ungesättigten und aromatischen Verbindungen muß man sich einstweilen damit begnügen, die Strukturformeln durch Grenzformeln und Pfeile zu ergänzen. Es entsteht aber ein immer dringender werdendes Bedürfnis nach neuen Formulierungsmöglichkeiten, um der ständigen Verfeinerung unserer Kenntnisse über den Bau und das Reaktionsvermögen von Molekülen gerecht zu werden. Wie solche Formeln auszusehen hätten, ist schwer zu sagen.

Möglicherweise ist das Problem auf graphischem Wege nicht mehr zu lösen, so daß unsere Formelbilder durch mathematische Formeln ergänzt werden müßten. Sollte es aber so weit kommen, so wäre die Chemie in ihrer Grundlage mit der Physik vollständig verschmolzen, eine Entwicklung, die sich übrigens immer mehr abzeichnet. Eine Vervollkommnung unserer Formelsprache dürfte aber sicherlich einmal gelingen. Schließlich ist nicht einzusehen, weshalb die Entwicklung beim heutigen Stande haltmachen sollte.

<sup>9</sup> Vgl. die moderne Darstellung von C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, G. Bell & Sons, Ltd., London 1953.