

DIE CHEMIE

(Angewandte Chemie, Neue Folge)

56. Jahrgang, Nr. 29/30, Seiten 201—212, 24. Juli 1943

Die Entwicklung des Konstitutionsbegriffes *)

Von Prof. Dr. EUGEN MÜLLER, Joh.-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt a. M.

Inhalt und Umfang des chemischen Begriffs „Konstitution“ haben im vergangenen Jahrhundert manche Wandlung erfahren. Die Begriffsbildung „Konstitution“ ist keine eigentliche Schöpfung der organischen Chemie, wie man vielleicht wegen der überragenden Bedeutung der Konstitutionserforschung auf diesem Arbeitsgebiet meinen könnte.

Der Begriff „Konstitution“ findet sich, allerdings ohne nähere Bestimmung, schon bei Berzelius. Er und seine Nachfolger wollten mittels der „rationellen“ Formeln — also der Umsetzungsformeln im eigentlichen Sinne — die chemische Konstitution ausdrücken. Eine genauere Begriffsbestimmung erscheint bereits bei Gerhardt: „La Constitution moléculaire c'est à dire, le véritable arrangement des atomes“. Darüber hinausgehend sprachen seine Anhänger sogar von der Konstitution im Sinne einer Gruppierung der Atome im Raum. Im Gegensatz hierzu wollte Kolbe unter Konstitution die „eigentlichen Angriffspunkte der chemischen Verwandtschaftskräfte“ und nicht die Gruppierung der Atome im Raum verstanden wissen.

Bedingt durch die Entwicklung des Valenzbegriffs, des Verkettungsprinzips des Kohlenstoff-Atoms und der Schaffung einer neuen chemischen Schreibweise, also letzten Endes durch Aufstellung der Strukturlehre, tritt in der Folgezeit der Begriff Konstitution zugunsten des Strukturbegriffs zurück. Ja, vielfach wird der eine Begriff an Stelle des anderen verwandt und eine genaue Unterscheidung nicht mehr durchgeführt. Struktur und Konstitution sind im damaligen Sinne der Ausdruck für die Art und Anordnung der Atome sowie ihre gegenseitigen Bindungsweisen im Molekül. Aber schon mit der Aufstellung der Benzol-Formel durch Kekulé treten Schwierigkeiten bei der Beschreibung des Bindungszustandes der Kohlenstoff-Atome auf; es erscheint das Problem der „Konstitution“ des Benzols.

Eine neue Wandlung erfährt der Konstitutionsbegriff durch die Aufstellung der Tetraeder-Theorie als Raummodell des Kohlenstoff-Atoms durch van 't Hoff u. Le Bel. Nun genügt es nicht mehr, die Art und Reihenfolge der Atome im Molekül zu bestimmen. Man will darüber hinaus sich ein Bild von den gegenseitigen Abständen der Atome im Molekülverband, von den Valenzwinkeln, von der Raumerfüllung der Atome machen, kurz, die Konstitution in allen Einzelheiten und Feinheiten kennenzulernen.

Hand in Hand mit den Erfolgen der Physik erweitert sich in jüngerer Zeit der Konstitutionsbegriff aufs neue. An die Stelle des heuristischen Prinzips der Atomverkettung — der alten Häckchenvorstellung — tritt die Elektronentheorie der Bindung. Nun will man auch die Verteilung der Valenzelektronen im Molekül und die Größe der zwischen den Atomen herrschenden Kräfte abschätzen, ja sogar alle Bestimmungsstücke möglichst quantitativ erfassen. So hat sich im Verlauf der Entwicklung der Chemie der Begriff der chemischen Konstitution nach Inhalt und Umfang erweitert und ist endlich zum Inbegriff der Atomanordnung und der Valenzelektronen-Verteilung, auch im Raum, geworden.

Mit fortschreitender Ausweitung des Konstitutionsbegriffs erfolgt neben der Bestimmung der Konstitution mit chemischen Methoden ein immer steigender Einsatz von seiten der Physik. Während zunächst meist nur eine Bestätigung, günstigstenfalls eine Verfeinerung der auf chemischem Wege gefundenen Tatsachen mittels physikalischer Methoden erzielt wurde, wird das Bild naturgemäß mit der steigenden Durchdringung der chemischen Grundlagen von der physikalischen Vorstellungswelt zugunsten des erfolgreichen Einsatzes physikalischer Methoden verschoben. In allerdings noch wenigen Fällen gelingt es, so weitergehende Aussagen über die Kon-

stitution des Moleküls mittels physikalischer Methoden zu machen. Als Beispiele seien hier genannt die Abschätzung der Bindekräfte im Molekül und der Nachweis der Mesomerie mittels des Raman-Effektes, die direkte Abstandsmessung der Atome im Molekül durch interferometrische Methoden, der genaue Nachweis der Wasserstoff-Brücken mittels Ultrarot- oder Raman-Spektren bzw. der Messung der Elektronendichte und schließlich die Untersuchung der Frage des feineren Bindungszustandes anorganischer und organischer Verbindungen mittels des magnetischen Verhaltens. (Vorliegen von Atombindung, Metallcharakter, Existenz freier Radikale und Biradikale usw.)

Auf einen mitunter wesentlichen Unterschied in der Konstitutionsbestimmung auf chemischem und physikalischem Wege sei noch besonders aufmerksam gemacht. Alle chemischen Bestimmungen laufen an einem gestörten Molekül im aktivierten Zustand ab, während viele physikalische Methoden das Molekül im ungestörten Zustand und meist so rasch zu erfassen gestatten, daß auch kurzzeitig ablaufende Vorgänge aufgefunden werden.

Zur Ermittlung der Konstitution genügt es aber meist nicht, die eine oder die andere Methode anzuwenden. Ganz im Gegenteil, dies kann zu Fehlschlüssen und Irrtümern Anlaß geben. Erst der gesamte Einsatz aller bekannten chemischen und physikalischen Verfahren läßt eine sichere Konstitutionsermittlung zu.

Mit der Erkenntnis der Konstitution einer Verbindung gewinnen wir aber die erforderlichen Grundlagen zum Verständnis aller Eigenschaften und Äußerungen der Stoffe; beispielsweise können wir sie trennen, identifizieren und sie zum praktischen Einsatz, auch in industrieller Hinsicht, bringen. Die volks- und wehrwirtschaftliche Bedeutung einer sicheren, genauen Konstitutionsermittlung liegt somit auf der Hand.

Eine neue Wandlung des Begriffs der Konstitution scheint von den jüngsten Erfolgen der organischen Chemie auszugehen. Es sei daran erinnert, daß man ursprünglich als vornehmstes Ziel der organischen Chemie die Erforschung der Chemie der Stoffe betrachtete, die am Aufbau der Organwelt, der pflanzlichen und tierischen Organismen, entscheidend teilnehmen. Die Entdeckung der Synthese des Harnstoffs aus unorganischen Bestandteilen und die Entwicklung der Chemie des Steinkohlenteers haben eigenartige Wandlungen zur Folge gehabt. Nach der Abschaffung der vis vitalis entwickelte sich in ungeahnter Blüte eine Chemie organischer, besser gesagt kohlenstoff-haltiger Verbindungen in ungeheurer und nicht abzusehender Reichhaltigkeit und Mannigfaltigkeit. Aber die Synthese von lebenswichtigen Verbindungen, wie des Gerüststoffs der Pflanzen, der Cellulose, oder der Eiweißstoffe des tierischen Organismus gelang nicht. Walden sagte einmal hierzu, „es bildete sich eine Chemie der Gegennatur“, zwar prachtvoll und glänzend, aber ohne dem eigentlichen Ziel der organischen Chemie, dem Aufbau der arteigenen Organstoffe, sich wesentlich zu nähern.

Einen neuen Impuls in dieser Richtung gab die in jüngster Zeit erfolgreich angesetzte Erforschung hochmolekularer Verbindungen. Hier zeigte es sich deutlich, daß neben der chemischen Konstitution im weiteren Sinne die Größe und äußere Gestalt der Moleküle als Träger wichtiger Eigenschaften der Makromoleküle auftreten. Größe und äußere Gestalt hängen ihrerseits wieder eng mit der chemischen Konstitution zusammen. Aber gerade diese für das Verständnis der Eigenschaften der Hochmolekularen wichtigen Zusammenhänge sind heute noch weitgehend ungeklärt.

Einen Vorläufer dieser in der Entwicklung der Chemie der hochmolekularen Verbindungen gefundenen Zusammenhänge könnte man vielleicht schon in der von van 't Hoff zusätzlich eingeführten Hypothese der freien Drehbarkeit sehen.

*) Einleitender Vortrag anlässlich der Diskussionstagung „Physikalisch-chemische Konstitutionsbestimmungen“ der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Frankfurt a. M., 26.—27. März 1943. Abgedruckt in Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 359 [1943]. Tagungsbericht diese Ztschr. S. 204.

Neben der chemischen Konstitution, der statischen Gestalt, des Moleküls, spielt gerade bei den Hochmolekularen in ganz entscheidendem Maße die physikalische Gestalt, wie es G. V. Schulz nennt, bzw. noch treffender, die dynamische Gestalt, eine entscheidende Rolle. Hier können zur Erforschung der dynamischen Gestalt gelegentlich schon bekannte ältere Methoden eingesetzt werden. Beispielhafte Untersuchungen hierfür sind die Ermittlung der geldrollenförmigen Gestalt der reversiblen Polymerisate der Pseudoisocyanine mittels der Lichtabsorption, die Erforschung der Zusammenhänge von Viscosität und Konstitution, die Dialyse oder eine neue Methode, wie die Elektronenmikroskopie. Da es sich um die Ermittlung der dynamischen Gestalt handelt, die wohl nur im statistischen Mittel erfaßt werden kann, wird auch der Film, insbes. der elektronenmikroskopische Film, erfolgreich eingesetzt werden können. Es ist denkbar, daß die dynamische Gestalt auch für die Erforschung des Eiweißproblems eine wesentliche Rolle spielen kann, wofür sich auch die neueren Untersuchungen und Anschauungen von Linus Pauling heranziehen lassen. Wenn

schließlich die dynamische Gestalt eine Rolle für das Eiweißproblem spielen kann, wird sie dies auch für das Problem der Biokatalysatoren tun, womit wir schließlich wieder an den Ausgangspunkt der Entwicklung der organischen Chemie, zur lebensnahen Synthese echter organischer Verbindungen zurückkehren. Wie dem auch sei, aus den Ergebnissen Staudingers und seiner Schule folgt mit Sicherheit die Bedeutung der Gestalt für viele Eigenschaften, z. B. der mechanischen, der Makromoleküle, auch der synthetisch hergestellten, womit die Kunststoffe ebenfalls in den Kreis dieser Betrachtung hereingezo gen werden. Für diese Forschungen wird man alle bekannten physikalischen und chemischen Methoden heranziehen, selbstverständlich auch neue erfinden müssen. Die Sicherheit der Ergebnisse hängt aber entscheidend von der Sicherheit in der Anwendbarkeit physikalisch-chemischer Methoden und von der kritischen Betrachtung ihrer Grundlagen ab. Unter Berücksichtigung aller dieser Tatsachen wird man neben der statischen auch die dynamische Gestalt der Moleküle erforschen können, also im weitesten Sinne die Konstitution.

Eing. 29. April 1943. [A. 16.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Beitrag zur Analyse von Fettsäureamid-Verbindungen

Ein Verfahren zur Bestimmung des Fettsäure- und Basenanteiles (Amid-Zahl)

Von Dr. SIGURD OLSEN, Göttingen

Nachdem in neuerer Zeit N-substituierte Fettsäureamide als Emulgatoren, Netzmittel usw. technische Verwendung gefunden haben, dürfte die Frage der Analyse derartiger Produkte von allgemeinem Interesse sein. Bei der Analyse von Fettsäureamid-Verbindungen treten erfahrungsgemäß Schwierigkeiten auf, indem sich diese Substanzen durch Kochen mit 2 n-Mineral säuren oder Rückflußherhitzen mit $\frac{1}{2}$ alkoholischer Kalilauge sehr schwer vollständig spalten lassen. Die unvollständige Spaltung durch $\frac{1}{2}$ alkoholische Kalilauge hat zur Folge, daß man die übliche Methode der Verseifungszahl-Bestimmung nicht ohne weiteres auf Fettsäureamid-Verbindungen übertragen darf. Doch mehr noch aus einem anderen Grunde! kann die bisherige Methode auf die vorliegende Klasse von Verbindungen keine Anwendung finden. Verseift man z. B. Ölsäureäthanolamid (N -[β -Oxy-äthyl]-ölsäureamid) nach der üblichen Methode mit $\frac{1}{2}$ alkoholischer Kalilauge, so wird man — ganz abgesehen von der unvollständigen Verseifung — beim Zurücktitrieren mit Salzsäure gegen Phenolphthalein einen Alkali-Verbrauch nicht feststellen können, da bei der Spaltung für jedes verbrauchte Molekül KOH ein Molekül Äthanolamin frei wird, das sich ebenfalls gegen Phenolphthalein titrieren läßt. Man findet folglich für das Ölsäureäthanolamid die Verseifungszahl Null, der praktische Bedeutung nicht zukommt, da sie die tatsächlich vorliegende verseifbare Substanz nicht anzeigt. Sie kann in diesem Falle nur als „scheinbare“ Verseifungszahl angesprochen werden im Gegensatz zu denjenigen, die den wirklichen Verbrauch an Kalilauge ausdrückt und daher der ersten als „Verseifungszahl der Fettsäureamid-Verbindung“ oder kurz als Amid-Zahl gegenübergestellt werden soll. Die Amid-Zahl gibt also an, wieviel mg Kaliumhydroxyd zur Verseifung der in 1 g Substanz enthaltenen Fettsäureamid-Verbindungen nötig sind.

Durch eine Reihe von Versuchen konnte nun festgestellt werden, daß sich N-substituierte Fettsäureamide, z. B. Ölsäureäthanolamid, Laurinsäureäthanolamid, Acetanilid, Acettoluidid usw., alkalisch vollständig verseifen lassen, wenn die Verseifung bei höherer Temperatur vorgenommen wird. Diese Bedingung läßt sich leicht erfüllen, indem man das Produkt etwa 6 h unter Rückflußkühlung mit n-äthylenglykolischer Kalilauge zum Sieden erhitzt.

Im Falle des Ölsäureäthanolamids sind dann im Verseifungsgemisch äquivalente Mengen ölsaures Kalium und Äthanolamin neben dem Überschuß an freiem KOH vorhanden. Wählt man nun einen Indicator, der diese drei Komponenten gleichzeitig anzeigt, z. B. Bromphenolblau oder Methylorange, so erhält man beim „Zurücktitrieren“ mit n-Salzsäure die Summe aus Seifenalkali, nicht verbrauchtem freiem Alkali und in Freiheit gesetztem Äthanolamin in cm^3 n-Lösung. Mit anderen Worten: Man be-

stimmt den Alkalitätszuwachs, den das Verseifungsgemisch durch die in Freiheit gesetzte Base erfährt.

Ein Gemisch aus reinem Ölsäureäthanolamid und reinem Ölsäureäthylester kann nach folgender Überlegung analysiert werden:

Man verseift zunächst in üblicher Weise mit $\frac{1}{2}$ alkoholischer Kalilauge und findet bei der Titration gegen Phenolphthalein für das Ölsäureäthanolamid die (scheinbare) Verseifungszahl Null.

Ölsäureäthylester aber wird vollständig gespalten, und man erhält dessen richtige Verseifungszahl. Ergibt das Gemisch eine Verseifungszahl, so ist diese also nur auf die Anwesenheit des Esters zurückzuführen, dessen Menge sie genau ausdrückt (Ester-Zahl!).

Bei der Verseifung mit n-äthylenglykolischer Kalilauge und Titration gegen Bromphenolblau oder Methylorange dagegen findet man für das Ölsäureäthanolamid dessen richtige Verseifungszahl und für den Ölsäureäthylester die (scheinbare) Verseifungszahl Null, da bei seiner Verseifung keine titrierbare Base (sondern nur Alkohol!) frei wird. Ergibt das Gemisch in diesem Falle eine Verseifungszahl, so ist diese nur auf die Anwesenheit der Amid-Verbindung zurückzuführen, deren Menge durch sie genau bestimmt ist (Amid-Zahl!).

Die erste Methode bestimmt also indirekt die Fettsäure des Esters oder direkt die Alkalitätsabnahme, die zweite bestimmt direkt die Base der Fettsäureamid-Verbindung oder direkt die Alkalitätszunahme. Beide Methoden stellen Verseifungen dar, und die mit ihrer Hilfe gewonnenen Ergebnisse hätten in beiden Fällen Anspruch auf die Benennung „Verseifungszahl“. Um aber Irrtümer zu vermeiden, erscheint es zweckmäßig, eine begriffliche Unterscheidung nach folgenden Gesichtspunkten vorzunehmen:

Nach der ersten, bisher üblichen „Phenolphthalein“-Methode werden Ester, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen, nach der gleichen Methode verseif- und/oder titrierbaren Substanzen (z. B. freie Fettsäuren, Mineralsäuren) analysiert. Der Gesamtverbrauch an Kalilauge, ausgedrückt in mg KOH je g Substanz, wird schlechthin als Verseifungszahl bezeichnet. Die von dem Gesamtverbrauch anteilig zur Spaltung des Esters benötigte Menge KOH wird aus der Verseifungszahl, gegebenenfalls durch Abziehen der Säurezahl, berechnet und als Esterzahl bezeichnet. Es liegt daher nahe, dieses Verfahren nach seinem wesentlichsten Merkmal als Ester-Methode oder Phenolphthalein-Methode zu bezeichnen. Man würde dann nicht mehr schlechthin Verseifungszahl, sondern „Verseifungszahl nach der Ester-Methode“ zu sagen haben.

Nach der zweiten Methode, die auf Bestimmung des Alkalitätszuwachses beruht, werden weder Ester noch freie Fettsäuren, sondern nur Fettsäureamid-Verbindungen, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen, nach der gleichen Methode verseif- und/oder titrierbaren Substanzen (z. B. freie Basen oder deren Salze) angezeigt. Der Gesamtalkalitätszuwachs, ausgedrückt in mg KOH

¹⁾ Vgl. Hoejlake u. Scheffer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 51, 673 [1932].