

Organska kemija po predavanjima prof. dr. Gustava Janečka

Vrvilo, Petar

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:890169>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-25**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Petar Vrvilo

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

**ORGANSKA KEMIJA PO PREDAVANJIMA
PROF. DR. GUSTAVA JANEČEKA**

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović

Zagreb, 2022.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

12. rujna 2022.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

23. rujna 2022.

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	5
2.1. Opći pregled Janečekove Organske kemije.....	5
2.1.1. <i>O litografiji</i>	<i>5</i>
2.1.2. <i>Sadržaj kolegija Organska kemija</i>	<i>5</i>
2.2. Dijelovi teksta koji nisu u skladu s tadašnjim znanstvenim dosegom.....	8
2.2.1. <i>Izomerija i tautomerija.....</i>	<i>9</i>
2.2.2. <i>Purini</i>	<i>13</i>
2.2.3. <i>Aromati.....</i>	<i>14</i>
2.3. Pogled iz suvremene perspektive	20
§ 3. ZAKLJUČAK	23
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	XXIV

§ Sažetak

Iako nije bio prvi profesor kemije na Sveučilištu u Zagrebu, prof. dr. Gustava Janečka može se, obzirom na njegove zasluge u njenom ranom razvoju kao visokoškolske grane u Hrvatskoj, s pravom nazvati ocem moderne hrvatske kemije. Predavao je analitičku, anorgansku i organsku kemiju, a iako iz posljednje nikada nije izdao udžbenik, sačuvale su se bilješke s njegovih predavanja. Analizom jedne takve očuvane litografije iz 1921. g. stečen je uvid u nastavu organske kemije na Sveučilištu početkom prošlog stoljeća i utvrđeno njeno zaostajanje za novijim znanstvenim dosezima u to doba. Pronađene su ozbiljne manjkavosti u dijelovima gradiva vezanima za stereokemiju i strukturnu kemiju, kao i potpuno zanemarivanje tada već široko raširenih koncepata kao npr. tautomerije. Nadalje, aromati su prikazivani formulama koje je predložio A. Claus, a za koje se u tekstu izričito tvrdi da su bolje od Kekuleovih, iako su potonje još tada bile najprihvaćenije. Nađeni su i izvori u kojima je Janeček mogao vidjeti pogrešne strukture purina, aromata i drugih spojeva, koje koristi. Iz svega navedenoga je ustanovljeno da Janeček u nekim poljima kemije nije bio u toku s tadašnjim istraživanjem, a neka je potpuno zapostavio. Osim odstupanja od tadašnjeg znanja, iz litografije je očit i potpuno drugačiji način izlaganja gradiva organske kemije u odnosu na danas – budući da tada mehanizmi kemijskih reakcija nisu bili dovoljno proučeni, nastava se većinom svodi na opise skupina organskih spojeva, pojedinih molekula i navođenje industrijskih i drugih postupaka njihova dobivanja.

§ 1. UVOD

Gustav Janeček rodio se 1848. g. u Konopištu kod Benešova u današnjoj Češkoj. Sa 16 godina, napustivši gimnaziju, započinje svoje naukovanje kao ljekarnički vježbenik u Nepomuku, a tri godine kasnije, s izvrsnim uspjehom, polaže tzv. tirocinijski ispit te postaje ljekarničkim pomoćnikom. U službu ga odmah uzima jedan od ispitivača na tom ispitu, Josef Dittrich, koji se broji među uvaženije farmaceute toga doba i bio predsjednikom Prvog međunarodnog farmaceutskog kongresa 1865. g. Tako je Janeček iduće dvije godine proveo na praksi u Dittrichovoj ljekarni „Kod zlatnog lava“ u Pragu, a 1869. g. započinje studij farmacije na Sveučilištu u Pragu. Fiziku je slušao kod Ernsta Macha, a kemiju (anorgansku, organsku i analitičku) kod profesora F. Rochledera (Liebigova učenika), dok ju je položio (u okviru „Trećeg strogog ispita“) kod prof. A. Liebena (Bunsenova učenika) koji je Rochledera zamijenio. Položivši sva tri stroga ispita s odlikom, diplomirao je 19. srpnja 1871., stekavši titulu magistra farmacije. Zatim je radio na Sveučilištu kao Liebenov suradnik i paralelno s tim završavao preostale razrede gimnazije što je bio preduvjet za upis na doktorski studij. Maturirao je 1873. g. te započeo studij kemije i fizike na Filozofskom fakultetu, koji je završio 20. travnja 1875. obranivši disertaciju pod naslovom „*Ueber die Elektrolyse des Wassers und das elektrolytische Gesetz Faradays*“ čime je postao doktorom filozofije. Lieben, koji je 1875. g. postao profesor na Sveučilištu u Beču, za sobom je povukao i Janečeka, postavivši ga za svojeg asistenta. 1877. g. odvaja se od Liebena uzevši mjesto na Visokoj tehničkoj školi gdje postaje samostalni predavač. U tom je periodu, nastojeći poboljšati laboratorijsku nastavu, napisao priručnik za studentske praktične vježbe koji će kasnije prevesti te koristiti i u Zagrebu.¹

Prva predavanja iz prirodnih znanosti (matematike, fizike, kemije i botanike) na Sveučilištu u Zagrebu, u okviru Mudroslovnog fakulteta, počela su se održavati 21. travnja 1876. Svi su predavači bili stranci, redom Česi, osim Aleksandra Veljkova, profesora kemije, koji je bio mađarski Srbin. Nastava se prvotno održavala u glavnoj zgradi Sveučilišta, a već je 1877. g. za to iznajmljena i preuređena kuća u Novoj Vesi 1. Međutim, Veljkov je, već nakon tri odrađena semestra, obolio i umro 1878. g. Iduće je godine, na upražnjeno mjesto, s titulom izvanrednog profesora (od 1881. redovnog), imenovan dr. Janeček. U Zagrebu je ostao do smrti 1929. g., a svojim je gotovo polustoljetnim radom na čvrste temelje postavio kemiju i farmaciju u Hrvatskoj. 1883. g. njegovim je nastojanjem i po njegovom nacrtu započeta gradnja

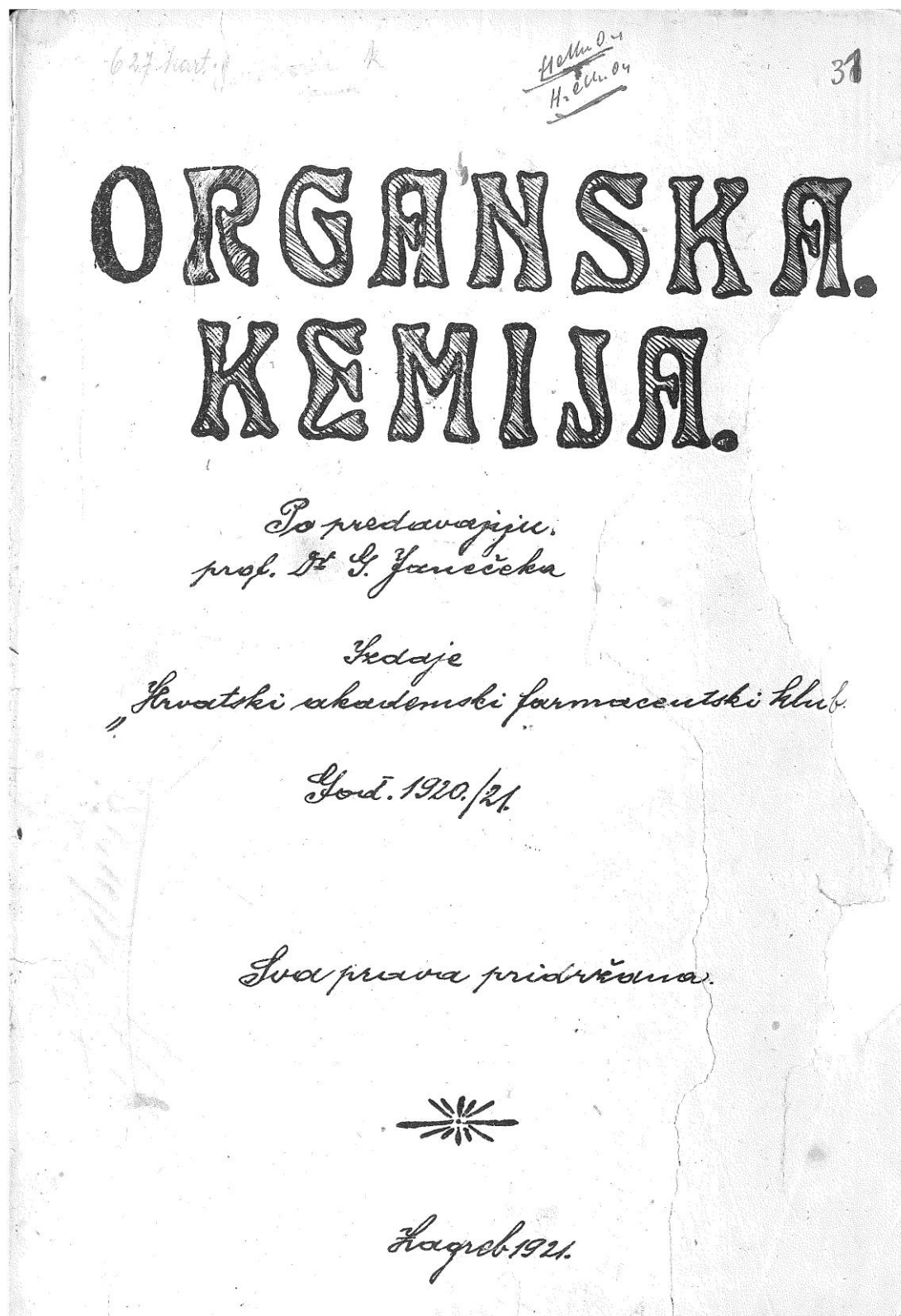
„Ludžbenog zavoda“ (Strossmayerov trg 14) gdje se, godinu kasnije, preselila nastava kemije. Uz već spomenuti priručnik, izdao je, na hrvatskom jeziku, udžbenik iz opće kemije (1919. g.). Potakao osnivanje „Farmaceutskog učevnog tečaja“ pri Mudroslovnom fakultetu 1882. g. te preko njega, tijekom karijere, odškolovala 844 ljekarnika. U svojem znanstvenom radu bavio se ponajviše analitičkom i forenzičkom kemijom (bio je i sudski vještak te još u Beču stekao priznanje svojim vještačenjem, promijenivši ishod suđenja u slučaju jednog ubojstva trovanjem) te farmaceutskom kemijom (zajedno s J. Domcem sastavio je, međunarodno priznato, drugo izdanje *Hrvatsko-slavonskog ljekopisa*), a u nastavnom je, sve do umirovljenja 1921. g., predavao, među ostalim, anorgansku, organsku i farmaceutsku kemiju studentima farmaceutskog tečaja i matematičko-prirodoslovnog odjela Mudroslovnog fakulteta. Vršio dužnost dekana tog fakulteta u tri navrata (1885./86., 1895./96. te 1906./07.) te rektora Sveučilišta (1908./09.), a bio i jednim od osnivača tvrtke *Kaštel d.d.* (1920. g.) – preteče Plive.¹⁻

3

Tema ovoga rada jest litografija (384 stranice) naslovljena „Organska kemija po predavanjima prof. dr. G. Janečeka“ (slika 2) koju je 1921. izdao Hrvatski akademski farmaceutski klub. Sadrži cjelokupno gradivo Organske kemije I. i II., koje su polaznici farmaceutskog učevnog tečaja (zajedno sa studentima matematičko-prirodoslovnog odjela) slušali u zimskom odnosno ljetnom semestru druge godine dvogodišnjeg studija.¹ Proučavanjem iste, a uz pretpostavku da vjerno oslikava nastavu u okviru spomenutih kolegija, nastojat će se dati pregled organske kemije na tadašnjem zagrebačkom sveučilištu, staviti ju u povijesni kontekst te pronaći Janečekove izvore za one dijelove gradiva koji nisu u skladu s ondašnjim kemijskim saznanjima.



Slika 1. Gustav Janeček, fotografija iz 1879. g.¹



Slika 2. Naslovna stranica litografije.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Opći pregled Janečekove Organske kemije

2.1.1. O litografiji

Sama litografija, koja je, s obzirom da Janeček nikad nije izdao nikakav udžbenik iz organske kemije, nedvojbeno tadašnjim studentima morala služiti kao glavna literatura, nije pisana u obliku natuknica niti sažetaka s predavanja, već djeluje kao da je izlaganje predavača bilježeno od riječi do riječi što upućuje na to da je autor(i) pohađao njegova predavanja. Preko originalnog teksta, na mjestima su vidljive bilješke, ispravci ili nadopune pisane olovkom; međutim, ostaje nejasno tko ih je i kada dodao. Predavanja po kojima je tekst nastao su sasvim sigurno održana 1920./21., dakle netom prije Janečekova umirovljenja što je vidljivo iz referenci na povijesne događaje koje je lako datirati (npr. na str 257 spominje pronalazak prirodnog plina u južnoj Ugarskoj prije 3 godine – spomenuti događaj zbio se 1917. g.⁴).

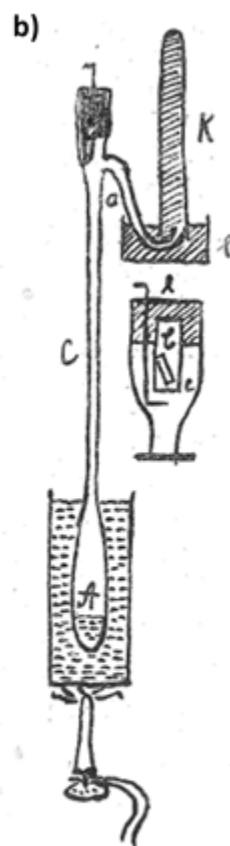
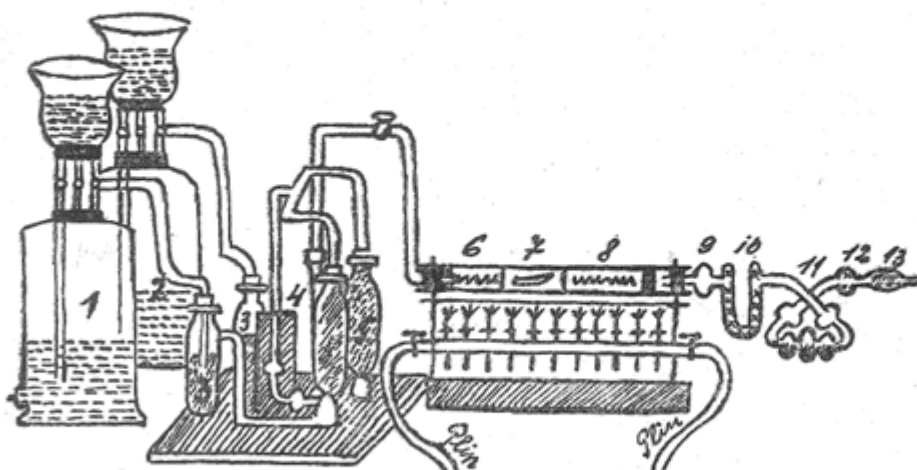
2.1.2. Sadržaj kolegija Organska kemija

Litografija započinje detaljnim opisom kvalitativnih i kvantitativnih metoda za dokazivanje pojedinih elemenata u organskim spojevima – Liebigove za ugljik i vodik (slika 3a), Dumasove, Will-Varrentrappove (slika 3b) i Kjedadlove za dušik, Cariusove za halogene te metoda za određivanje sumpora i fosfora, a zatim i metoda za određivanje „molekularnih težina“ (tj. molarnih masa) – Dumasova, Hofmannova i dvije Meyerove (slika 3c). Nastavlja se uvođenjem koncepta lančastih i cikličkih ugljikovih spojeva te opisujući reakcije organskih spojeva s klorom, fosforovim kloridima, kisikom i vodikom.^a Nakon kratkog pregleda različitih

^a Prilikom tumačenja reduktivnog djelovanja vodika i oksidativnog djelovanja kisika koristi se teorijom o nascentnom vodik/kisiku, npr. na str. 40: „*Radje se služimo nasc. O, koji djeluje i mnogo jače...Ako sada dodamo nasc. O org. supstancu, to će je uslijed velike kemijske energije oksidirati, što običan O učinio nebi. $2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$* “ Ta je teorija tada bila široko prihvaćena – budući da se nije moglo objasniti zašto uvođenjem plinovitog H₂/O₂ ne dolazi do reakcije, a njihovim oslobađanjem u reakcijskoj smjesi ipak dolazi, smatralo se kako je takav, tek nastali, vodik/kisik drugačiji od molekularnoga, bilo jer postoji kao monoatomski bilo jer je obogaćen nekom količinom energije.^{5,6}

funkcijskih skupina u organskim molekulama i koncepta strukturne izomerije, litografija, se bavi jednom po jednom skupinom organskih spojeva pa tako redom idu: halogenalkani, alkoholi, eteri, aldehidi, ketoni, karboksilne kiseline (koje naziva i masnim kiselinama neovisno o duljini lanca), esteri, amini, amidi (pri čemu pojam primarnog/sekundarnog/tercijarnog amida označava prisustvo odgovarajućeg broja C(O)NH skupina), organometalni spojevi (spominju se isključivo organocinkovi spojevi, ali ne i danas daleko korišteniji, Grignardov reagens, poznat od 1900. g.), merkaptani.

- a) *Slika 2. prikazuje nam taj aparat, 1. gazometer sa O. - 2. gazometer sa zrakom. - 3. H₂SO₄. - 4. KOH. - 5. CaCl₂. - 6. CuO. - 7. CuO sa supstancom. - 8. CuO. - 9. Kuglica za H₂O paru. - 10. Cijev sa CaCl₂. - 11. Liebig. Kaliaparat. - 12. Suhi KOH. - 13. KOH proti unilaženju CO₂ iz zraka.*
- Slika 2.*

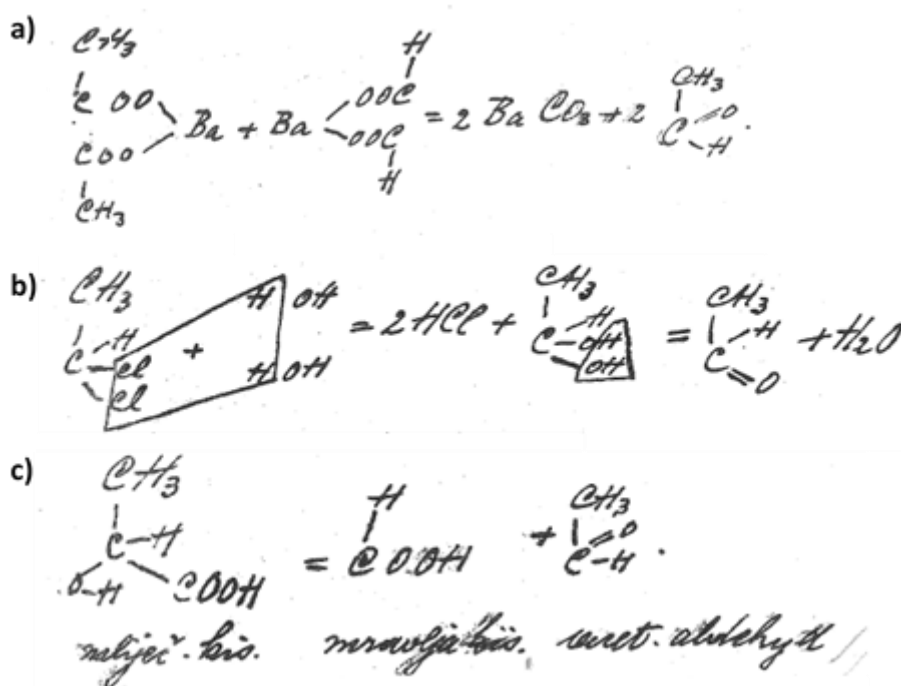


- c) *NaOH i Ca(OH)₂ supst. NaOH i Ca(OH)₂ HCl i H₂SO₄*

Slika 3. a) Aparatura za kvantitativnu analizu ugljika i vodika Liebigovom metodom – u tekstu je dana i legenda: „1. gazometer sa O. – 2. gazometer sa zrakom. – 3. H₂SO₄. – 4. KOH. – 5. CaCl₂. – 6. CuO. – 7. CuO sa supstancom. – 8. CuO. – 9. Kuglica za H₂O paru. – 10. Cijev sa CaCl₂. – 11. Liebig. Kaliaparat. – 12. Suhi KOH. – 13. KOH proti unilaženju CO₂ iz zraka.“; b) aparatura za kvantitativno određivanje dušika Will-Varrentrappovom

metodom; c) aparatura za određivanje molarnih masa jednom od Meyerovih metoda (iako su na slici slovima označeni dijelovi aparature, nigdje u tekstu nije dana legenda).

Izlaganje pojedinih skupina uglavnom se sastoji od navođenja metoda njihova dobivanja te nabiranja i detaljnog opisivanja konkretnih spojeva iz tih skupina. Primjerice, kod aldehida, spominje četiri načina dobivanja: „1. Umjerenom oksidacijom primarnih alkohola pomoću raznih oksida (zrak, MnO_2 ili $K_2Cr_2O_7$ sa H_2SO_4)...2. Redukcijom masnih kiselina. Uzima se Ca ili Ba sol takove kiseline, te se podvrgne suhoj destilaciji sa Ca i Ba formijatom (slika 4a)...3. Iz dihalogenida (gdje su oba halogenida na 1 C vezana) zagrijavanjem sa H_2O (slika 4b)...4. Zagrijavanjem samih alkoholokiselina...Kod toga se alkoholokiselina raspadne na aldehyd i koju nižu kiselinu. (slika 4c)“ i navodi kemijska i fizikalna svojstva te uporabu i načine sinteze triju spojeva: metanala, etanala i trikloretnala (str. 115–122).



Slika 4. Metode dobivanja aldehida: a) iz soli barijevog karboksilata s barijevim formijatom; b) iz 1,1-dihalogenalkana; c) raspadom α -hidroksikarboksilne kiseline.

Velik dio cjelokupnog teksta zauzimaju i opisi industrijskih/tehničkih procesa dobivanja ili ekstrakcije pojedinih spojeva pa tako osam stranica posvećuje procesu dobivanja etanola vrenjem iz različitih sirovina (str. 85–92), četiri proizvodnji octene kiseline enzimski

kataliziranom oksidacijom etanola i suhom destilacijom drva (str. 135–138), po dvije procesu proizvodnje sapuna (str. 146–147) i umjetne svile (str. 251–252) i sl. Nakon merkaptana nastavlja se s diolima („dvoatomni alkoholi“), triolima i ostalim polialkoholima i njihovim derivatima sve do šećera. Opisuje monosaharide (aldoze i heksoze), disaharide („prave“ i „neprave“, tj. reducirajuće i nereducirajuće), trisaharide i polisaharide („glikozide“). Potom ide poglavlje o nezasićenim ugljikovodicima, a onda i o „kijanovim spojevima“ (cijanidi, nitrili, izocijanidi, cijanati). Posljednju veću cjelinu čine ciklički spojevi, među njima redom: zasićeni ciklički spojevi, benzen i njegovi derivati, aromatski policikli, heterocikli te alkaloidi. Na samom kraju nalazi se kratki pregled bjelančevina.

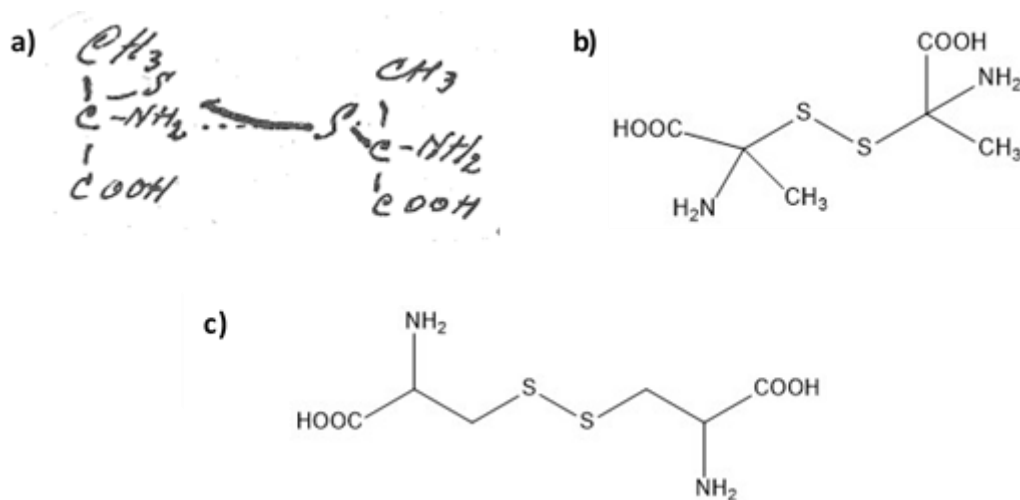
2.2. Dijelovi teksta koji nisu u skladu s tadašnjim znanstvenim dosegom

Diljem litografije se mogu pronaći sporadične činjenične pogreške, krivi zaključci ili nekonzistencije. Primjerice tvrdnja da ketoni, ali ne i aldehidi, ulaze u reakciju pinakolne kondenzacije: „*Jedna nešto markantnija je razlika, da možemo od ketona s nasc. H osim alkohola dobiti i još jedan drugi spoj. To biva tako, da jedan keton adira 1 atom H (stvara se OH skupina), uslijed toga ostaje jedna valencija slobodna. S ovom se slobodnom valencijom veže na jedan isto takav radikal tvoreći ditercijalni alkohol tzv. Pinakon. Prema tome ova reakcija razlikuje ketone od aldehida.*“ (str. 111–112) ili navod da je sam Janeček 1891. g. izolirao iz kakaovog maslaca masnu kiselinu sa 64 ugljikova atoma: „*Theobromova kiselina C₆₄H₁₂₈O₂ je najviša. Već su je u staro vrijeme pravili iz kakaovog maslaca, no u kasnije doba nije to više nikomu pošlo za rukom, dok ju god. 1891. nije prof. dr. Janeček u kemijskom laboratoriju u Zagrebu načinio. Imade relativno nisko talište (72°), pa se radi toga drži, da valjda nije normalna (op. a. razgranata je)*“, (str. 148–149).^b

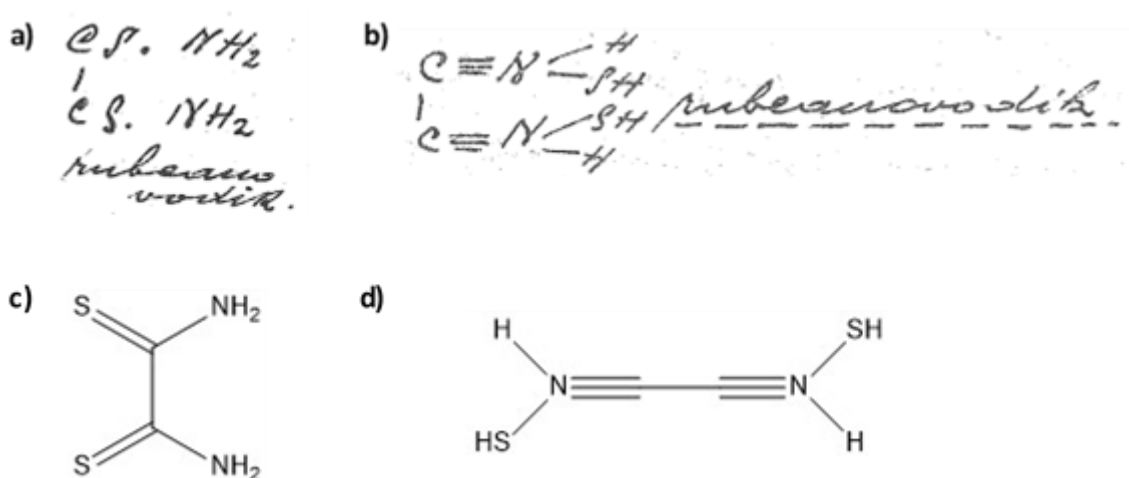
Dana je i pogrešna struktura cistina iako je točna otkrivena 1902.⁸ (slika 5) te potpuno različite strukture spoja koji naziva istim imenom – „rubeano-vodik“ (slika 6). No, ovdje ćemo

^b S obzirom na talište i prisustvo u kakaovu maslacu, vjerojatno se radi o arašidnoj kiselini. O izolaciji kiseline formule C₆₄H₁₂₈O₂ iz kakaova maslaca prvi je izvijestio C. T. Kingzett 1878.⁷, no kako danas ne poznajemo takvu kiselinu, sasvim je sigurno pogriješio. Je li Janeček bio upoznat s Kingzettovim radom pa ga na neki način plagirao ili je neovisno došao do istog pogrešnog zaključka, ostaje nejasno.

se osvrnuti na tri teme, čijim je izlaganjem u litografiji vidljiv veći nesklad Janečekovog kolegija i tadašnjeg znanstvenog dosega.



Slika 5. a) Struktura cistina po Janečeku (str. 180); b) Janečekov cistin u suvremenom prikazu; c) točna struktura cistina.

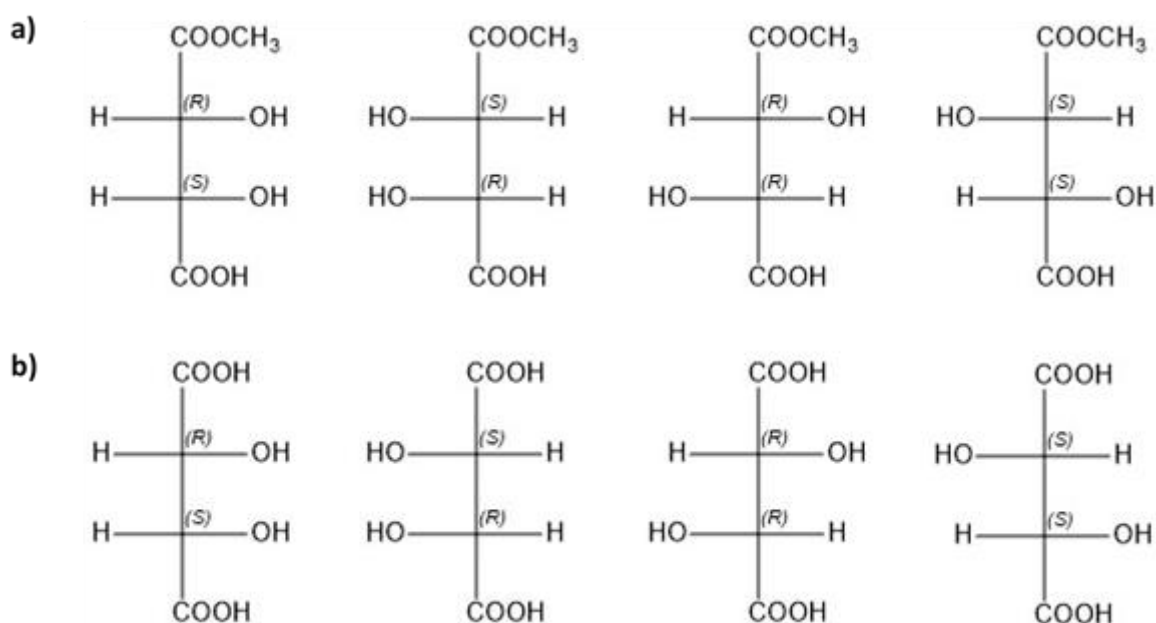


Slika 6. a) Struktura rubeanske kiseline („rubeano-vodika“) kako je prikazana str. 206 i b) na str. 277, te c) i d) analogni suvremeni prikazi. Struktura prikazana na a) (odnosno c)) odgovara ispravnoj strukturi rubeanske kiseline (ditiooksamida).

2.2.1. Izomerija i tautomerija

Postojanje optičkih izomera u spojevima s asimetričnim ugljikovim atomom, a kao rezultat različitog položaja atoma u prostoru, bilo je poznato još od J. H. van't Hoffovog rada iz 1874.

Poznaje ih zato i Janeček te posvećuje dio kolegija tumačenju kiralnosti (str. 99–105). Korektno je izložen dio o spojevima s jednim kiralnim ugljikom, no javljaju se netočne tvrdnje i nedorečenosti vezane za spojeve s više kiralnih centara. Na str. 103 litografije tvrdi: „Ako u jednom spoju predleže dva asimetrička C možemo očekivati 4 optičke forme: jednu lijevu, jednu desnu, jednu optički inaktivnu – rastavljivu na desnu i lijevu i jednu permanentno inaktivnu (koja se ne da rastaviti).“ Ova tvrdnja bi odgovarala za molekule kod kojih je jedan dijastereomer *meso*-spoj, tj. „permanentno inaktivan“, ali ne vrijedi općenito. Naime, kod molekula s dva kiralna centra očekuju se četiri dijastereomera, a tek ako molekula ima ravninu simetrije, jedan je od njih identičan drugom (*meso*-spojevi) pa zapravo postoje tri različite vrste (slika 7). Četvrta spomenuta optička forma („inaktivna – rastavljiva“), je racemat koji je samo smjesa iste množine dvaju enantiomera pa ga ne treba posebno ubrajati. Valja naglasiti da se u daljnjem tekstu spominju *meso*-spojevi, ali se nigdje ne iznosi činjenica da su oni samo posljedica molekulske simetrije.

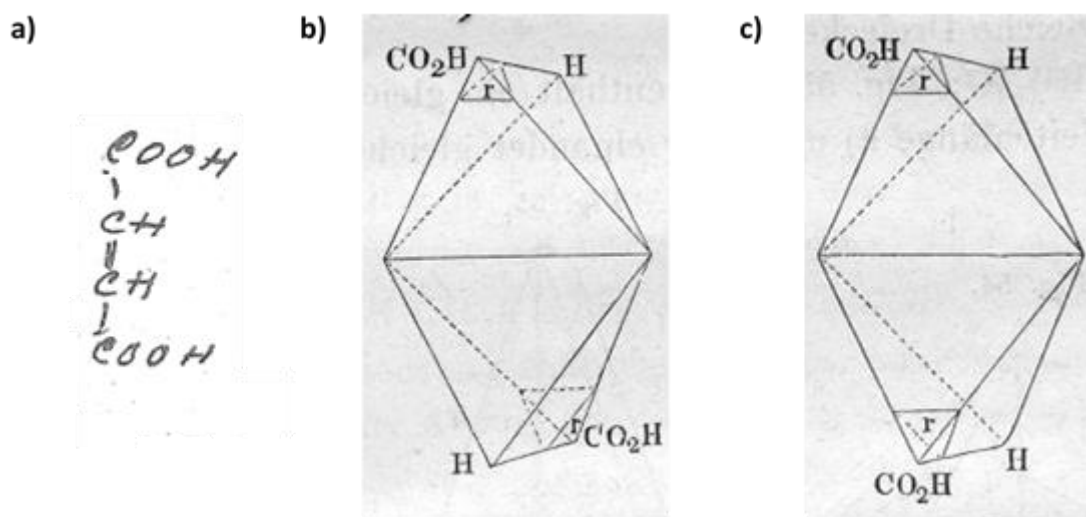


Slika 7. a) Molekula metil-tartarata nema ravninu simetrije, stoga postoje četiri dijastereomera: *R,S*; *S,R*; *R,R* i *S,S*; b) molekula vinske kiseline je simetrična pa su *R,S* i *S,R* oblici isti, tzv. *meso*-spoj – postoje tri dijastereomera: *R,S* = *S,R*; *R,R* i *S,S*.

Nabrajajući i opisujući aldoheksoze na str. 224–225 navodi da ih je poznato 16 i to: „3 manoze, jedna desna, jedna lijeva, jedna indiferentna...3 glukoze...3 guloze...3 galaktoze...1 taloza...3

idoze.“ Ipak, oba izomera taloze bila su poznata još E. Fischeru na prijelazu stoljeća,⁹ a D-alozu i D-altrozu sintetizirane su 1910.¹⁰ Čini se kao da je Janeček upoznat s formulom $N = 2^n$ za broj stereoizomera (iako ju nigdje eksplicitno ne navodi), međutim, brojeći racemate kao posebne optičke vrste, pogrešno ju upotrebljava.

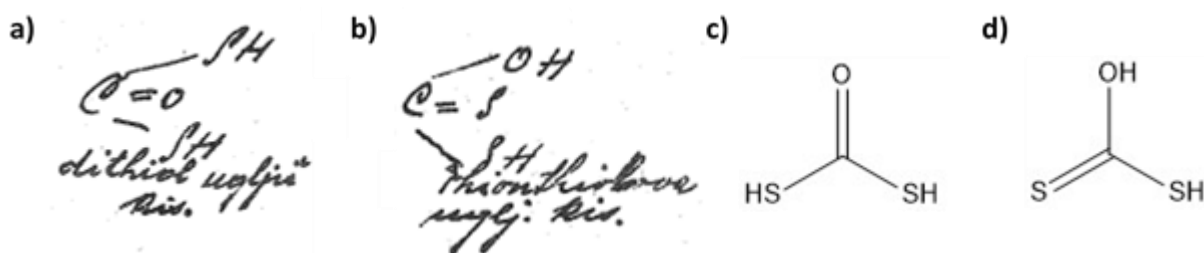
U litografiji se ne očituje ni poznavanje geometrijske, tj. *cis/trans* izomerije oko dvostruke veze, a koja je također objašnjena van't Hoffovom zaslugom. Nigdje se ni ne spominju pojmovi *cis/trans* koje je A. von Baeyer uveo 1890. g., a iako opisuje fumarnu i „*njoj izomernu maleinovu kiselinu*“ (kojima je ispravne strukture odredio još J. Wislicenus 1888. g.), nigdje ne objašnjava o kakvom se tipu izomerije radi. Sama je struktura fumarne kiseline prikazana ravnim lancem ugljikovih atoma, a ne pod kutom koji se dobije postavljanjem ugljika iz dvostruke veze u središte dvaju tetraedara koji dijele jedan brid kako je van't Hoff predložio¹¹ (slika 8).



Slika 8. a) Fumarna kiselina kako je prikazana na str. 266; struktura b) fumarne i c) maleinske kiseline kako ih je dokazao Wislicenus, prikazane van't Hoffovim načinom.¹²

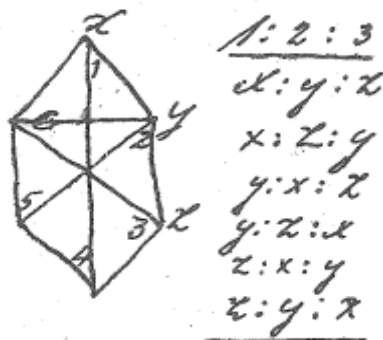
Osim geometrijske izomerije, nigdje u tekstu ne spominje se ni tautomerija koja je na primjeru etil-3-oksobutanoata uočena još 1860-ih, a narednih desetljeća i dobro istražena (npr. L. Knorr je 1911. g. na niskoj temperaturi pripremio odvojene tautomere od kojih je svaki povišenjem temperature ponovno dao ravnotežnu smjesu),¹¹ iako nije bilo potpuno usuglašeno kako ju teorijski predstaviti.¹³ Na str. 204 prikazuje „dithiol ugljičnu kiselinu“ i „thionthiolovu ugljičnu kiselinu“ (slika 9), ali navodi tek da su kod prve poznati samo njeni esteri, ne i ona sama – ne

uviđajući da se radi o tautomerima. Slično je i kod izocijanatne kiseline na str. 287: „Njezina bi konstitucija mogla biti... $NCOH$, a može biti i spoj, kod kojega je H vezan na N : $OCNH$. Sve su ove modifikacije moguće no poznajemo samo jednu i to prvu $NCOH$, nu izvjesno nije.“ Na primjeru reakcija alkil-jodida s KCN i $AgCN$ kod kojih tvrdi da nastaju različiti produkti, najviše se približava ideji tautomerije (str. 289): „...djelujemo li sa KCN , to će nam se pretežno stvoriti nitril, dočim se djelovanjem $AgCN$ pretežno stvara pseudonitril. Ta nam stvarba podupire mišljenje, da su anorganski cianidi smjesa nitrila i pseudonitrila.“



Slika 9. Struktura a) „dithiol ugljične kiseline“, tj. karbonoditionske S,S -dikiseline i b) „thionthiolove ugljične kiseline“, tj. karbonoditionske O,S -dikiseline na str. 204; c) i d) suvremeni prikazi dikiselina pod a) odnosno b).

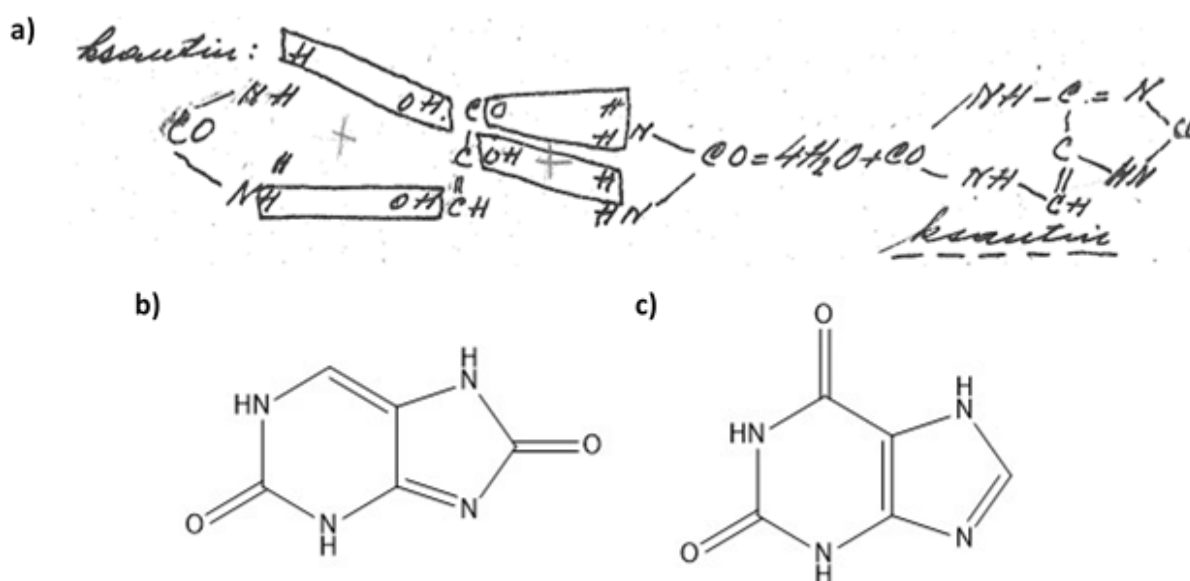
Kod opisa različitim supstituentima 1,2,3-trisupstituiranog benzena (str. 304–305), tvrdi da takav spoj ima šest mogućih konstitucijskih izomera. Iz skice koju prilaže (slika 10) vidi se da su parovi izomera zapravo identičan spoj, a grešku očito čini jer ne uzima u obzir simetričnost molekule (izomeri x,y,z , x,z,y i y,x,z identični su, redom, sa izomerima z,y,x , y,z,x i z,x,y)



Slika 10. Izomeri koje nalazi u hipotetskom x,y,z -trisupstituiranom benzenu (str. 305).

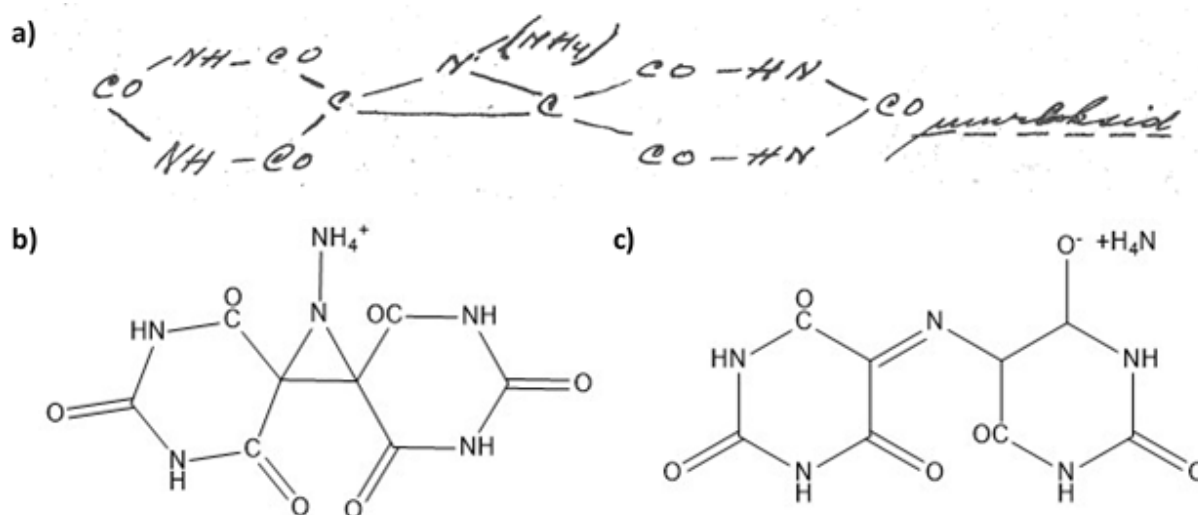
2.2.2. Purini

Kako je dobar dio kolegija posvećen opisu prirodnih spojeva, tako na nekoliko stranica (193–195) opisuje strukture, svojstva i prirodne izvore nekih purinskih derivata, konkretno: mokraćne kiseline, ksantina, teobromina, teofilina i kofeina/teina. Te spojeve opisuje u poglavlju o derivatima mokraćevine/uree zajedno s aloksanom, parabanskom i barbiturnom kiselinom, jer potonje gleda kao estere uree i raznih kiselina (ureidi), a prije navedene purine – kao diureide, tj. anhidride dviju molekula uree s hidroksiliranim akrilnim kiselinama. Svim purinima, osim mokraćnoj kiselini koju točno prikazuje, daje pogrešne strukturne formule iako su točne bile poznate 20 godina ranije, a ustanovio ih je Fischer u radu iz 1897.¹⁴ U njemu on, slijedom novih dokaza, zamjenjuje strukture koje je odredio 1882.¹⁵ (i koje odgovaraju Janečekovima), novim – ispravnima (primjer na slici 11). Te nove formule je predložio Ludwig Medicus još 1875. g., ali je Fischer njegove dokaze smatrao nedostatnima te započeo dugogodišnju polemiku. Čini se kako je Janeček u toj polemici zauzeo Fischerov stav, ali u kasnijim godinama nije bio ažuran vezano za tu temu.



Slika 11. a) Prikaz ksantina kao anhidrida uree i 2,3-dihidroksiakrilne kiseline (ostale purine prikazuje analogno, kao metilirane derivate ksantina) na str. 194; b) suvremeni prikaz ksantina po Fischeru do 1897. i Janečeku; c) ispravna struktura ksantina koju je Fischer prihvatio 1897.

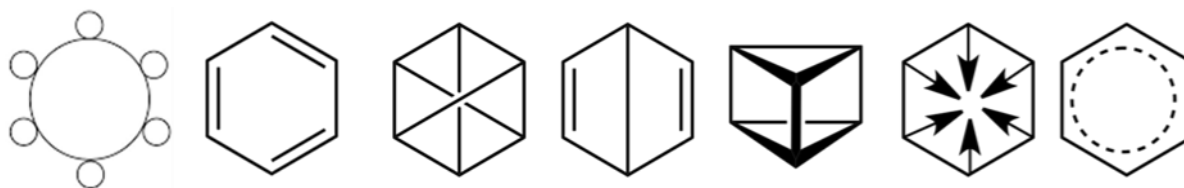
Spomenimo i formule koje daje za amonijevu sol purpurove kiseline – mureksid. Janeček daje strukturu (str.193) koju je predložio C. Matignon 1893. g., ne obazirući se na to da je ta struktura naknadno opovrgnuta.¹⁶



Slika 12. a) Struktura mureksida na str. 193; b) suvremeni prikaz Matignonove strukture mureksida; c) ispravna struktura mureksida.

2.2.3. Aromati

Današnjem je čitatelju možda najneobičniji dio litografije upravo onaj o aromatskim spojevima, ponajviše zbog načina na koji je prikazan aromatski prsten. Benzen je zbunjivao kemičare od 1825. g. kada ga je M. Faraday otkrio i odredio mu empirijsku formulu. Tijekom 19. st. predložene su brojna rješenja njegove strukture koja bi zadovoljila molekulsku formulu i objasnila broj izomera supstituiranih benzena¹⁷ (slika 13).



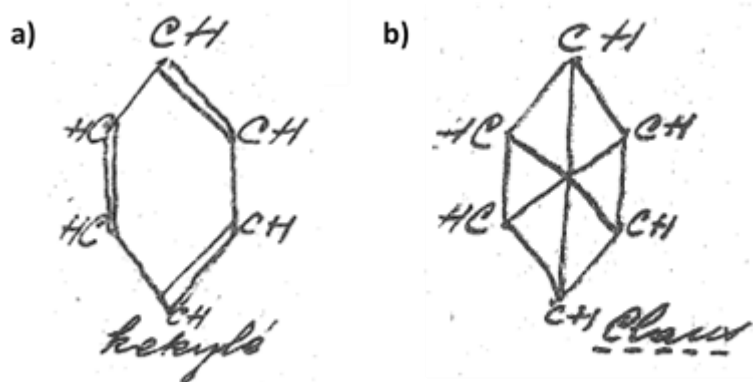
Slika 13. Predložene strukture benzena redom s lijeva na desno: J. J. Loschmidt (1861.); A. Kekule (1865.); A. Claus (1867.); J. Dewar^c (1867.); A. Ladenburg (1869.); H. Armstrong (1891.); J. Thiele (1899.).¹⁷

Prva teorija o strukturi benzena bila je Loschmidtova iz 1861. g. koja je benzenski prsten prikazivala, ponešto neodređeno, kao krug sa šest slobodnih valencija. Iduća je bila Kekuleova s naizmjeničnim jednostrukim i dvostrukim vezama. Claus joj je zamjerao što pretpostavlja postojanje dvostrukih veza iako je bilo poznato da je benzen manje reaktivan od lančastih alkena. Ipak, Claus je u svom prijedlogu držao sve veze jednakima, a iz toga slijedi postojanje samo dvaju izomera disupstituiranih benzenskih derivata (*para*-položaj bi zbog dijagonalne veze bio jednak *ortho*-položaju). Zato je Ladenburg iznio svoj prijedlog koji eliminira potrebu za dvostrukom vezom te je u skladu s eksperimentalno nađenim brojem izomera. Ladenburg je Kekuleovoj strukturi zamjerao i to što bi rezultirala postojanjem dvaju *ortho*-izomera (jer supstituenti mogu biti na krajevima dvostruke ili jednostruke veze – 1,2-disupstituirani nije isto što 1,6-disupstituirani položaj). Kekuleov je prikaz ipak prevagnuo te se uvriježio i za ostale aromatske spojeve, poglavito jer bi ostale strukture implicirale pucanje jednostruke ugljik-ugljik veze uslijed adicije što se činilo neprihvatljivim. Kekule je 1872. g., kako bi objasnio postojanje samo jednog *ortho*-izomera, predložio postojanje dviju ravnotežnih oblika benzena koji prelaze jedan u drugi preskokom dvostrukih veza. To je mišljenje dobilo zamah i zbog razvoja koncepta tautomerije. Claus, međutim, nije odustao, već je 1882. g. modificirao svoju teoriju iznijevši da tri dijagonalne „centralne veze“ ne treba smatrati ekvivalentnim ostalima. Slične su formule i kod Armstronga i Thielea samo što „centralne veze“ zamjenjuju „slobodnim valencijama“. 1911. g. R. Willstätter je otkrio ciklookta-1,3,5,7-tetraen koji nije pokazivao svojstva benzena. To ga je navelo na zaključak da Kekuleova struktura nije ispravna – izmjena

^c Iako je Dewar prvi predložio spomenutu strukturu benzena, sam ju nikad nije koristio, već je prihvatio Kekuleovu. Dewarov je benzen bio tek jedan od brojnih prijedloga koje je izdao u ranim danima proučavanja strukture aromatskog prstena.¹⁸

jednostrukih i dvostrukih veza ne vodi aromatičnosti, već da treba prihvatiti koncept „slobodnih valencija“.¹³

Janeček se, ne priklanja Kekuleovoj formuli, već rabi Clausovu navodeći iste razloge koji su mučili Ladenburga: „Prvi, koji je konstruirao formulu benzola bio je Francez Kekylé (sic!)^d, porijetlom Čeh (slika 14a). Njegova je formula jako dugo dominirala... Ovu je – koja se je ipak pokazala nedostatnom – istisnula Clausova tzv. dijagonalna formula (slika 14b). Kod njega su ugljikovi atomi vezani...čvršće od Kekyleovog shvaćanja. (str. 297–298) Kod triderivata, sa jednakim pobočnim skupinama po Clausu imali bi 3 izomerije...Po Kekyleu imali bi svakako tih izomerija mnogo više – nu mi se držimo Clausove formule, koja se je dosada pokazala najopravdanijom (str. 304).“

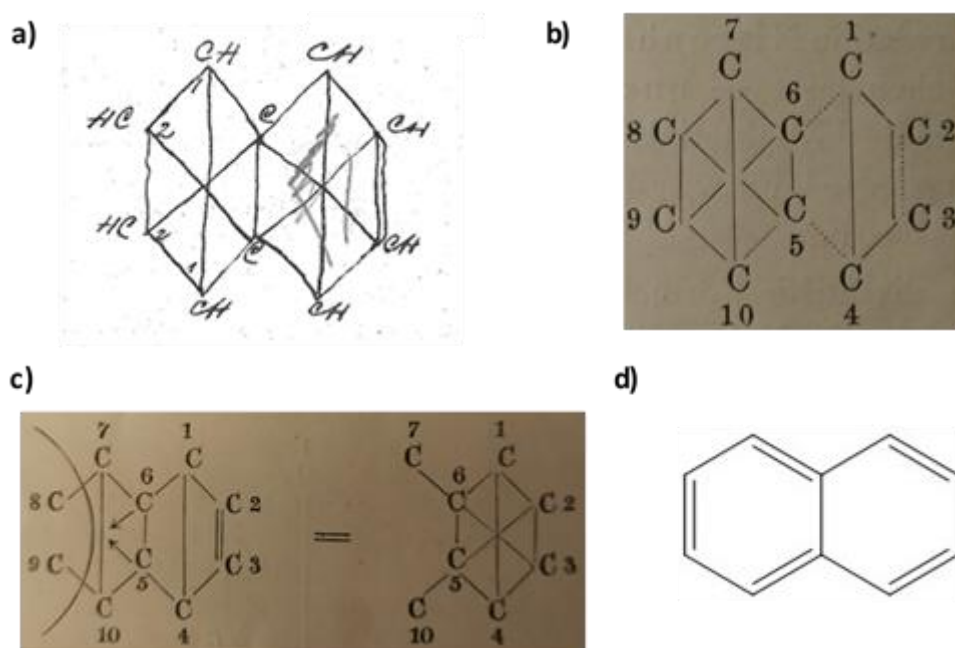


Slika 14. Struktura a) Kekuleova benzena na str. 297 i b) Clausovog benzena na str. 298.

To je i razumljivo – budući da nigdje ne pokazuje upoznatost s tautomerijom. Moglo bi se tvrditi da prikaz benzena za koji se odlučio nije bio pogrešan. On, naime, prihvaća različitost „centralnih veza“ od ostalih, što se manifestira reakcijama adicije na njih; a budući da se u to vrijeme nije mnogo znalo o elektronskoj prirodi kemijske veze, i Armstrongov, i to, modificirano, shvaćanje Clausovog benzena zapravo su značili isto što i Thieleov i Kekuleov koje rabimo danas.

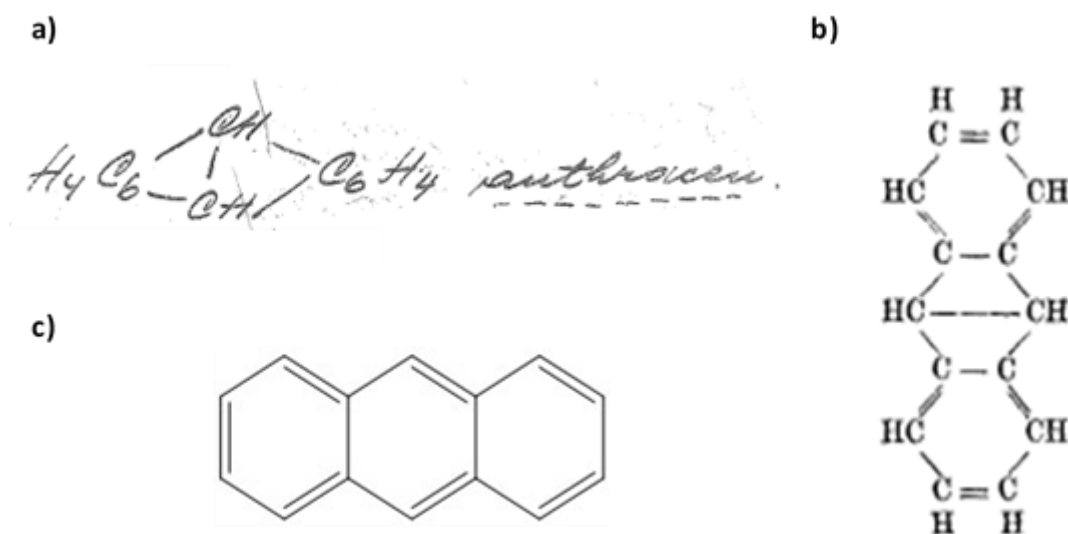
^d Osim što je iz ove rečenice očito da Janeček nije upoznat s Loschmidtovim radom, također se vidi da uistinu smatra Kekulea Francuzom, te da Kekuleovo prezime izgovara kao francusko, pri čemu 'u' izgovara slično njemačkom preglashenom 'ü', što onda student koji vodi bilješke zapisuje kao 'y'.

Za strukturu naftalena kaže (str. 336): „...pomišljamo aromatsku jezgru vezanu na još jedan prsten sa dvostrukim vezom.“ 1880. g. F. Reverdin i E. Nölting su oksidacijom nitronaftalena dobili nitroftalnu kiselinu, a kada su nitronaftalen reducirali u aminonaftalen te ga potom oksidirali jakim oksidansom dobili su ftalnu kiselinu. To im je služilo kao dokaz da u naftalenu postoje dvije aromatske jezgre. Janečekov je naftalen (slika 15a), preuzet ponovno od Clausa (slika 15b), koji je u radu iz 1882. g. pokušao uskladiti svoju teoriju s Reverdinovim i Nöltingovim eksperimentima tvrdeći da je samo jedan prsten u naftalenu aromatičan, ali prilikom oksidacije i onaj drugi može postati aromatičnim.^{13,19}



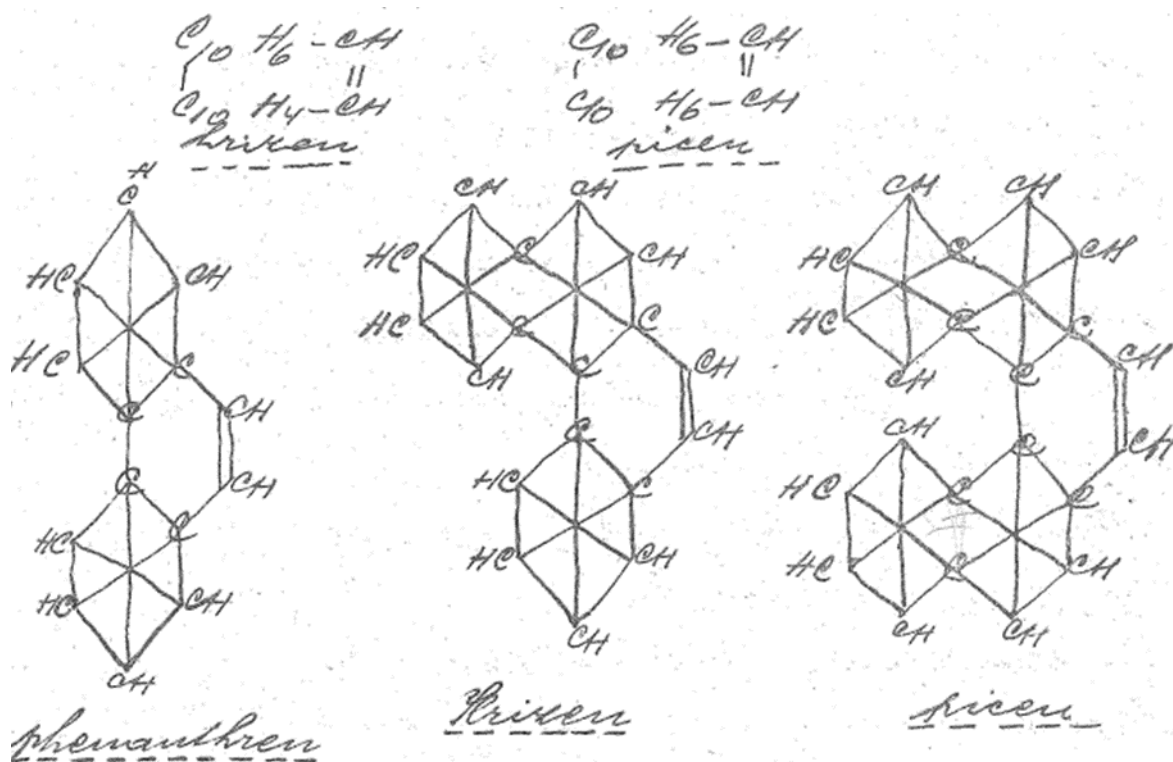
Slika 15. a) Struktura naftalena na str. 337 (na desnom prstenu naftalena pisac je prepravio dvije dijagonalne veze koje je vjerojatno greškom upisao); b) identična Clausova struktura naftalena; c) Clausova ilustracija preraspodjele veza prilikom oksidacije naftalena čime i nearomatični prsten može postati aromatičnim;¹⁹ d) suvremeni prikaz naftalena.

Antracen ubraja među spojeve „gdje je više prstena vezano preko masnog radikala.“ (slika 16a i 16b). Takvu strukturu antracena pretpostavio je 1873. g. W. A. van Dorp uspjevši ga sintetizirati iz *o*-benziltoluena te je ona prihvaćena. Koristila se i u vrijeme nastajanja litografije iako su tada već postojale alternativne strukture (Armstrong je 1891. g. predložio onu koju koristimo i danas), a K. von Auwers je upravo 1920. g. iznio spektrokemijski dokaz neadekvatnosti van Dorpove strukture.^{20,21}



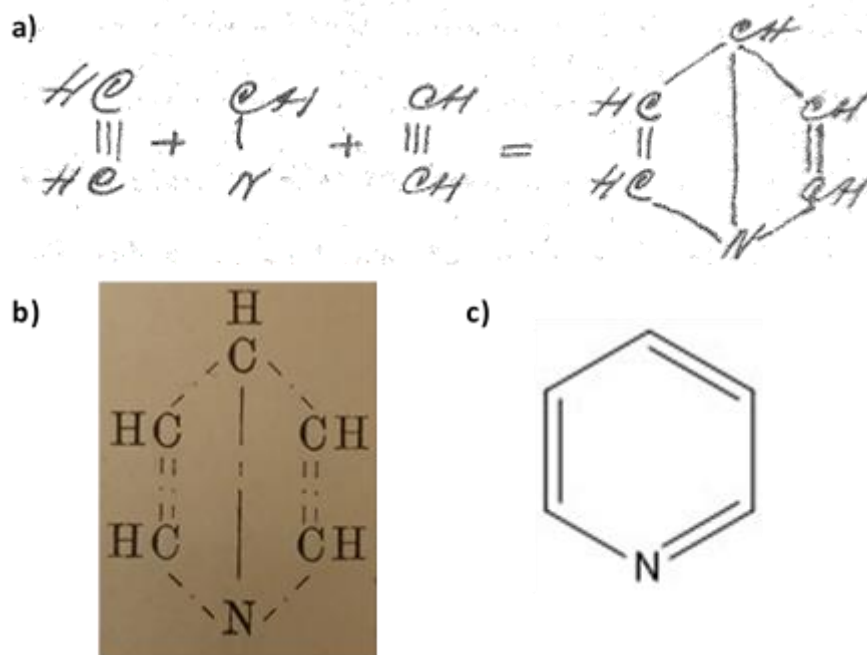
Slika 16. a) Struktura antracena na str. 333; b) struktura antracena po van Dorpu²⁰ (identična antracenu sa slike a)); c) suvremeni prikaz antracena.

Od ostalih aromatskih policikala prikazuje fenantren, krizen i picen (slika 17). Za njih se znalo samo da nastaju kondenzacijskim reakcijama benzena odnosno naftalena te su im se znale samo sažete strukturne formule (vidljive u vrhu slike 17) pa o pogrešnom prostornom rasporedu prstena kod krizena i picena nema smisla govoriti – Janeček je te crteže vjerojatno dao tek ilustrativno.²²



Slika 17. Strukture fenantrena, krizena i picena na str. 339.

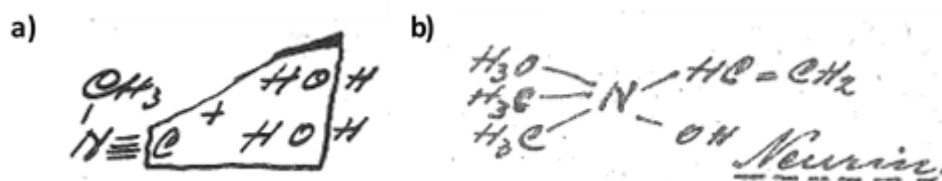
Za strukturu piridina, zanimljivo, ne koristi ni Kekuleov, ali ni prikaz s dijagonalnim vezama već bira onaj analogan Dewerovom benzenu što opravdava mogućnošću sinteze piridina iz etina i cijanovodika: „*Drugi je temeljni spoj pyridin C_5H_5N . Kod njeg su pomišljali formulu po Kekyleovom sustavu, nu pokazalo se, da ne odgovara niti ova niti ona diagonalna. Sada pomišljaju formulu pyridina također šesterokutom, u kom je N vezan unutarnjim vezom na prvi ugljik. Ovu njegovu novu formulu potpomaže i sinteza acetilena i kianovodika.*“ (slika 18a). Taj je oblik piridina predložio C. Riedel 1883. g. (slika 18b), a ponukala ga je mogućnost dobivanja piridina iz akridina kojem je pripisivao strukturu analognu antracenu; ali Kekuleov (slika 18c) je ipak prevladavao. S kinolinom i akridinom je, pak, dosljedan te im pripisuje strukturu analognu naftalenu odnosno antracenu (što odgovara i Clausovu i Riedelovu mišljenju).^{13,23}



Slika 18. a) Struktura i sinteza piridina iz etina i cijanovodika na str. 343; b) struktura piridina po Riedelu²³ (identična piridinu na slici a)); c) ispravna struktura piridina.

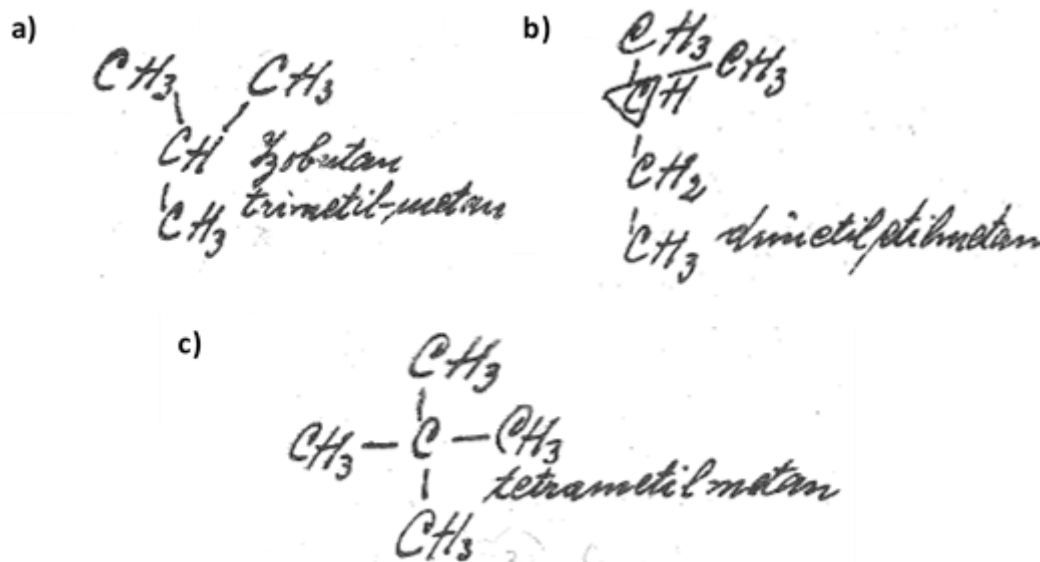
2.3. Pogled iz suvremene perspektive

Osim pogrešaka iz poglavlja 2.2. ima i drugih dijelova teksta koji su neobični iz perspektive suvremenog kemičara. Sam opseg gradiva poglavljem o cijanidima, fulminatima i sličnim spojevima te širokim opisom, npr. mravlje kiseline, zadire u područje anorganske kemije. No, to je u skladu s Janečkovom definicijom organske kemije: „Ovu skupinu spojeva obuhvata organska kemija, koja se danas pravo definira kao kemija ugljikovih spojeva.“ (str. 3). I način je izlaganja značajno drugačiji od suvremenog – umjesto pregleda reakcija organiziranih po reakcijskim mehanizmima, obrađuju se konkretni spojevi po skupinama. To je i očekivano s obzirom da su gotovo svi mehanizmi te koncepti nukleofila, elektrofila i sl. utvrđeni u desetljećima poslije 1920. g.,²⁴⁻²⁶ nakon razvoja fizike i kvantne mehanike, što je bilo nužno za poimanje elektronske prirode kemijske veze. Zanimljivo je i kako se u izocijanidima i kvarternim amonijevim solima dušik prikazuje s pet veza (slika 19), što tada nije bilo neuobičajeno.¹¹



Slika 19. a) izocijanometan na str. 154; b) neurin na str. 262.

Iako je Janeček upoznat sa ženevskim pravilima za nomenklaturu iz 1892. g. („Ketone po ženevskom međunarodnom zakonu zovemo tako, da dotičnom radikalu dodamo nastavak -on“, str. 122), ne primjenjuje ih konzistentno što je očito na primjeru razgranatih ugljikovodika gdje ne bira najdulji lanac kao osnovicu imena²⁷ (slika 20).



Slika 20. a) „trimetil-metan“ odnosno 2-metilpropan; b) „dimetiletilmetan“ odnosno 2-metilbutan; c) „tetrametilmetan“ odnosno 2,2-dimetilpropan (str. 57).

Kolegij je uspoređen s dvama drugim (doduše malo starijim) udžbenicima. To su *An Introduction to the Study of the Compounds of Carbon; or, Organic Chemistry* Ire Remsena iz 1894. g. te *Principles of General Organic Chemistry* Edwarda Hjelta iz 1890. g. Struktura Remsenova udžbenika nalikuje na Janečekovu *Organsku kemiju* – također ide po spojevima i to dobrim dijelom istima kao i u litografiji s tim da se velik dio teksta posvećuje eksperimentu (kod Janečeka, naprotiv, opisa eksperimenata gotovo i nema).²⁸ Hjeltov je pristup značajno drugačiji, a njegov se udžbenik dijeli na tri cjeline: 1. sastav i struktura organskih spojeva; 2.

fizikalna svojstva i 3. reakcije organskih spojeva grupirane po tipu (npr. uspostava C-C veze, hidratacija, dehidratacija, adicija itd.)²⁹ Takav bi se pristup mogao promatrati kao preteča moderne, mehanicističke, organske kemije.

§ 3. ZAKLJUČAK

Janeček, kao što je vidljivo u prethodnim poglavljima, ipak zaostaje za znanstvenim dostignućima njegova doba, a zbog toga je, s obzirom na njegov utjecaj, sasvim sigurno patilo čitavo visokoškolsko kemijsko obrazovanje u Zagrebu i Hrvatskoj. U području stereokemije radi možda i najznačajnije greške iako se ona razvila kada je još bio prilično mlad. Nije sasvim u toku ni sa dosezima u polju strukturne kemije, a iz privrženosti Clausovoj teoriji strukture aromata i uvjerenju da ista ima prednost pred Kekuleovom može se iščitati dugotrajno zanemarivanje novije literature. No, u polju analitičke kemije, koje je i bilo područje njegova najvećeg interesa, pokazuje adekvatno znanje. Bez obzira na spomenute manjkavosti, ipak treba naglasiti, da je prof. dr. Gustav Janeček tijekom gotovo pola stoljeća rada u Zagrebu, praktički ustanovio modernu hrvatsku kemiju te ispunio sve preduvjete za njen daljnji razvitak.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. V. Grdinić, u D. Grdenić (ur.), *Gustav Janeček (1848.-1929.): život i djelo*, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb, 2002, str. 55-80.
2. D. Grdenić, u D. Grdenić (ur.), *Gustav Janeček (1848.-1929.): život i djelo*, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb, 2002, str. 13-19; 35.
3. K. Kovačević, u D. Grdenić (ur.), *Gustav Janeček (1848.-1929.): život i djelo*, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb, 2002, str. 156-157.
4. <https://www.geoexpro.com/articles/2018/05/how-much-oil-gas-in-central-europe> (datum pristupa 2. rujna 2022.)
5. [https://en.wikipedia.org/wiki/Nascent_state_\(chemistry\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Nascent_state_(chemistry)) (datum pristupa 2. rujna 2022.)
6. D. Tommosi, *The Analyst* **4** (1879) 204–205.
7. C. T. Kingzett, *J. Chem. Soc., Trans.* **33** (1878) 38–44.
8. E. Friedmann, *Ergebnisse der Physiologie* **1** (1902) 15–31.
9. E. Fischer, *Syntheses in the purine and sugar group*, Nobel Lecture, 1902.
10. P. A. Levene, W. A. Jacobs, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **43** (1910) 3141–3147.
11. D. Grdenić, *Povijest kemije*, Novi liber, Zagreb, 2001, str. 696–713.
12. <http://chem125-oyc.webspace.yale.edu/125/history99/6Stereochemistry/vanthoff/tetrahedra.html> (datum pristupa 18. rujna 2022.)
13. E. Hjelt, *Geschichte der Organischen Chemie von ältester Zeit bis zur Gegenwart*, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Braunschweig, 1916, str. 315–320; 328–329; 424–428; 461–462.
14. E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **30** (1897) 549–560.
15. E. Fischer, *Liebigs ann.* **215** (1882) 253–320.
16. R. Möhlau, H. Litter, *J. Prakt. Chem.* **73** (1906) 449–472.
17. <https://en.wikipedia.org/wiki/Benzene> (datum pristupa 10. rujna 2022.)
18. J. Dewar, *Proc. R. Soc. Edinb.* **6** (1869) 82–86.
19. A. Claus, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **15** (1882) 1405–1411.
20. W. A. van Dorp, *Liebigs Ann.* **169** (1873) 207–220.
21. K. v. Auwers, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **53** (1920) 941–944.

22. A. Ladenburg, *Lectures on the history of the development of chemistry since the time of Lavoisier*, Alembic Club, Edinburgh, 1900, str. 282.
23. C. Riedel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **16** (1883) 1609–1616.
24. https://en.wikipedia.org/wiki/Christopher_Kelk_Ingold (datum pristupa 18. rujna 2022.)
25. <https://en.wikipedia.org/wiki/Nucleophile> (datum pristupa 18. rujna 2022.)
26. https://en.wikipedia.org/wiki/Arrow_pushing (datum pristupa 18. rujna 2022.)
27. https://en.wikipedia.org/wiki/Geneva_Rules (datum pristupa 18. rujna 2022.)
28. I. Remsen, *An Introduction to the Study of the Compounds of Carbon; or, Organic Chemistry*, D. C. Heath & Company, Boston, 1894.
29. E. Hjelt, *Principles of General Organic Chemistry*, Longmans, Green, and Co., London, 1890.