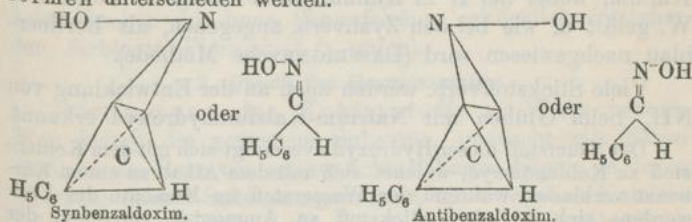


Stickstoffatom gebunden ist, Isomerien auf, welche sich gleichfalls nur dadurch erklären lassen, daß die drei Stickstoffvalenzen im Raume verteilt sind. Man denkt sich die drei Stickstoffvalenzen nach 3 Ecken eines Tetraeders gerichtet, so daß das N-Atom selbst an der vierten Ecke steht; wie bei den Doppelbindungen zwischen C-Atomen hat man es auch hier mit geometrischen Isomerien (S. 342) zu tun. Man stellt sich z. B. den Aufbau der beiden isomeren Benzaldoxime $\text{HO}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ folgendermaßen vor, wobei solche Isomerien als Syn- u. Antiformen unterschieden werden.



Ermittelung der Zusammensetzung, der Molekular- und Konstitutionsformel.

Zur Aufstellung der empirischen u. rationalen Molekularformel (S. 36 u. 40) für eine chem. Verb. ist nötig:

1. Die Elemente, aus denen die Verb. zusammengesetzt ist, festzustellen (qualitative Analyse);
2. die Mengenverhältnisse festzustellen, in welchen die betr. Elemente in der Verb. vorhanden sind (quant. Analyse);
3. die Molekulargröße zu erforschen unter Berücksichtigung der qualitativen u. quantitativen Zusammensetzung;
4. die Anordnung der Atome oder Atomgruppen im Mol. (die Struktur- oder Konstitutionsformel) festzustellen,

1. Qualitative Elementaranalyse.

Die Elemente sind in org. Verb. meistens erst nach Zerstörung des Mol. der betr. Verb. nachzuweisen.

Kohlenstoff läßt sich bei den meisten org. Verb. dadurch erkennen, daß sie beim Erhitzen unter Luftabschluß Kohle ab scheiden. Am sichersten ist der Kohlenstoffgehalt zu erkennen, wenn man die zu untersuchende Verb. mit Kuprioxyd (S. 266) glüht, oder, falls dieselbe flüchtig ist, ihren Dampf langsam über glühendes, in einer Glasröhre befindliches, Kuprioxyd leitet; hierbei verbrennt der Kohlenstoff auf Kosten des Sauerstoffs des Kuprioxyds zu Kohlen-

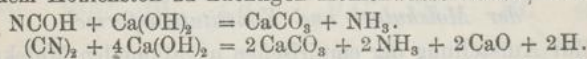
dioxyd, welches beim Einleiten in Kalkwasser an der entstehenden Trübung erkannt wird (S. 220).

Wasserstoff wird gleichfalls beim Glühen der vollkommen wasserfreien Verb. mit Kuprioxyd in einer Glasröhre nachgewiesen, wobei er zu W. verbrennt, welches sich in dem kälteren Teile der Röhre ansammelt.

Stickstoff erkennt man durch Glühen der Verb. mit Kalium, wobei der N in Kaliumcyanid übergeht, welches in W. gelöst u. wie bei den Zyanverb. angegeben, als Berlinerblau nachgewiesen wird (LASSEIGNESche Methode).

Viele Stickstoffverb. werden auch an der Entwicklung von NH_3 beim Glühen mit Natrium-Kalziumhydroxyd erkannt.

Der Sauerstoff dieser Hydroxyde vereinigt sich mit dem Kohlenstoff zu Kohlendioxyd, welches sich mit dem Alkali zu einem Carbonat verbindet, während der Wasserstoff im Momente des Freiwerdens sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak vereinigt; der überschüssige Wasserstoff entweicht als solcher oder verbindet sich mit dem Kohlenstoff zu flüchtigen Kohlenwasserstoffen; z. B.



Manche Stickstoffverb., z. B. Diazoverb., geben diese Reaktionen nicht, da sie unter Abgabe gasförmigen Stickstoffs zerfallen; in solchen Fällen muß wie bei der quantitativen N-Bestimmung nach der Methode DUMAS (S. 348) verfahren werden.

Sauerstoff wird erst bei der quantitativen Analyse, u. zwar meist nur indirekt, ermittelt.

Phosphor u. Schwefel werden durch Glühen der Verb. mit Soda u. Alkalinitrat oder mit Alkaliperoxyd in Phosphor- bzw. Schwefelsäure übergeführt, u. diese in der wäss., mit Salpetersäure versetzten Lös. des Glührückstandes als Ammoniumphosphormolybdat (S. 196.1) bzw. Bariumsulfat (S. 157.1) nachgewiesen. Bei flüchtigen Substanzen geschieht die Oxydation zu Schwefel- bzw. Phosphorsäure in zugeschnmolzenen Glasröhren (CARISSsche Methode) durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure.

Halogene werden beim Glühen der Verb. mit Kalziumoxyd oder mit Natriumperoxyd (bei flüchtigen Substanzen in zugeschnmolzenen Glasröhren) in Halogenkalzium oder Halogennatrium übergeführt u. lassen sich dann in deren wäss., mit Salpetersäure versetzter Lös. durch Silbernitrat nachweisen (S. 163.1, 167.1, 169.1).

Beim Erhitzen mit Kuprioxyd am Platindraht färben org. Halogenverb. eine nicht leuchtende Flamme blau oder grün.

Beim Erhitzen org. Halogenverb. mit rauchender Salpetersäure u. Silbernitrat in zugeschmolzenen Glasröhren entsteht unter Zerstörung der org. Substanz unl. Halogensilber, aus dessen Verhalten das vorhandene Halogen leicht festzustellen ist.

Andere Elemente sucht man, sofern sie nicht flüchtig sind, in dem nach dem Verbrennen der Substanz bleibenden Rückstände (der Asche) auf, falls sie flüchtig sind, in der beim Kochen mit konz. Schwefelsäure schließlich entstehenden, farblosen Flüssigkeit (s. unten).

2. Quantitative Elementaranalyse.

Bestimmung des Kohlenstoffs u. Wasserstoffs.
Man bringt die gewogene Substanz, gemischt mit Kuprioxyd, in ein Rohr von schwer schmelzbarem Glase, an dessen einerseits offener Seite eine gewogene, mit trockenem Kalziumchlorid gefüllte Röhre u. an dieser eine mit Alkalilauge gefüllte, gewogene Röhre befestigt ist. Hierauf wird zum Glühen erhitzt, wobei der C zu CO_2 u. der H zu H_2O verbrennt; das W. verdampft u. bleibt im Chlorkalziumrohr, während das CO_2 erst im zweiten Rohre von der Alkalilauge absorbiert wird.

Nach der Verbrennung wiegt man die beiden vorgelegten Röhren wieder, um die Gewichte des gebildeten CO_2 u. H_2O zu finden, aus welchen man dann berechnet, wieviel C u. H die angewandte Menge der Substanz enthält (S. 349).

Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak nach WILL-VARRENTAPP. Man bringt die gewogene Substanz, gemischt mit Natrium-Kalziumhydroxyd (Natronkalk) in ein Rohr von schwer schmelzbarem Glase, an dessen offener Seite sich eine mit Salzsäure gefüllte Röhre befindet. Hierauf glüht man, wobei die entweichenden Gase durch die Salzsäure streichen, welche alles entstandene NH_3 bindet. (Prozeß S. 346). Das gebildete Ammoniumchlorid wird mit Platinchlorid als unl. Ammoniumchloroplatinat $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ (S. 246.2) gefällt, welches man trocknet, wiegt u. dann den darin enthaltenen Stickstoff berechnet.

Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak nach KJELDAHL. Man kocht die gewogene Substanz mit konz. Schwefelsäure u. gewissen Metalloxyden (CuO , HgO), welche oxydierend wirken, bis man eine hellgefärbte, klare Lös.

erhalten hat; hierbei wird aller Stickstoff in Ammoniak übergeführt, welches als Ammoniumsulfat vorhanden ist; aus diesem wird das Ammoniak durch Destillation mit Alkalihydroxyd ausgetrieben u. wie oben bestimmt.

Bestimmung des Stickstoffs in Gasform nach DUMAS. Viele künstlich dargestellte, org. Verb. enthalten N gebunden als NO , NO_2 , NO_3 usw.; dieser Stickstoff wird beim Glühen mit Natrium-Kalziumhydroxyd oder beim Erhitzen mit H_2SO_4 nicht vollständig in NH_3 übergeführt, weshalb solche Verb. nach dieser für alle stickstoffhaltigen Verb. anwendbaren Methode analysiert werden.

Man glüht die gewogene, mit Kuprioxyd gemischte Substanz in einer luftleer gemachten Glasröhre, deren vorderer Teil Kupferspäne enthält, u. leitet die entweichenden Gase, welche aus H_2O u. N bestehen, in eine gradierte, mit Alkalilauge gefüllte Röhre. Indem die Gase über das glühende Kupfer streichen, werden etwa vorhandene Oxyde des Stickstoffs zerlegt in O, welcher sich mit dem Kupfer verbindet, u. in N; Kohlendioxyd u. W. werden nicht zersetzt u. von der Alkalilauge absorbiert, so daß das an der gradierten Röhre abgelesene Volum des Gases aus N besteht.

Die erhaltenen ccm Stickstoff (V) rechnet man unter Berücksichtigung von deren Temp. (T), des Luftdruckes (B) u. der Tension der Alkalilauge (W) nach der Formel S. 80 auf ccm bei 0° u. 760 mm Druck um u. erhält durch Multiplikation derselben mit 0,00125 das Gewicht des in der analysierten Substanzmenge enthaltenen Stickstoffs, denn 1000 ccm Stickstoff wiegen 1,25 g.

Die Bestimmung des Phosphors, Schwefels u. der Halogene geschieht wie bei der qualitativen Prüfung, indem man die aus gewogenen Mengen der betr. Verb. erhaltenen Fällungen wiegt u. hieraus die Bestandteile berechnet.

Bestimmung des Sauerstoffs. Dieselbe ist sehr mühsam u. findet daher meist indirekt statt, indem man alle anderen Bestandteile quantitativ bestimmt u. das Gesamtgewicht derselben vom Gewichte der analysierten Substanz abzieht; die Gewichts Differenz ist das Gewicht des O.

Berechnung der Analyse. Um die Ergebnisse versch. Analysen besser vergleichen zu können, berechnet man die bei der Analyse einer bestimmten Menge der betr. Verb. gefundenen Zahlen auf 100 Gewichtsteile der Verb., wobei das an 100 Fehlende das Gewicht des vorhandenen O ist.

Teilt man diese Prozentzahlen durch die Atomgew. der betr. Elemente, so erhält man Zahlen, die angeben, in welchem Verhältnisse die Elemente in der Verb. vorhanden sind.

Z. B. ergab die qual. Analyse der Essigsäure scheinbar nur einen Gehalt von C u. H; 0,395 g Essigsäure ergaben bei der quant. Analyse 0,5793 g CO_2 u. 0,2349 g H_2O . Hieraus berechnet sich der Gehalt an C u. H. für 0,395 g Essigsäure folgendermaßen:

CO_2 : C = Gefundenes CO_2 : C

44 : 12 = 0,5793 g : x g ($x = 0,158$ g C).

H_2O : H_2 = Gefundenes H_2O : H_2

18,02 : 2,02 = 0,2349 g : x g ($x = 0,0263$ g H).

In Prozenten berechnet sich die Zusammensetzung der Essigsäure

0,395 g Essigsäure : 0,1580 g C = 100 : x. ($x = 40$)

0,395 g „ : 0,0263 g H = 100 : x. ($x = 6,6$).

Hierbei ergibt sich eine Differenz von $100 - (40 + 6,6) = 53,4$ g, welche, da kein anderes Element gefunden wurde, das Gewicht des in der Essigsäure vorhandenen Sauerstoffs sein muß.

100 g Essigsäure bestehen demnach aus

Kohlenstoff 40,0 g.

Wasserstoff 6,6 g.

Sauerstoff 53,4 g.

Dividiert man diese Zahlen durch die Atomgew. der betr. Elemente, so erhält man $40/12 = 3,3$ C, $6,6/1,01 = 6,6$ H, $53,4/16 = 3,3$ O; die Atome in der Essigsäure verhalten sich also zueinander wie 3,3 : 6,6 : 3,3 oder (da Atome unteilbar sind und also nicht in Bruchteilen vorhanden sein können, setzt man die kleinste Zahl = 1) wie 1 : 2 : 1, u. hieraus ergibt sich die Zusammensetzung der Essigsäure nach dem Analysenbefunde $\text{CH}_3\text{COOH} = 30$.

3. Ermittlung der Molekularformel.

Die aus der Elementaranalyse einer Verb. berechnete Formel kann zwar dem wahren Mol.-Gew. entsprechen, jedoch kann dieses auch ein Vielfaches der berechneten Formel sein, weshalb der Analyse die Bestimmung des Mol.-Gew. entweder auf physik. Wege nach S. 21.1 oder auf chem. Wege nach S. 29.2 folgen muß.

Z. B. wurde für Essigsäure im vorstehenden als einfachste Formel $\text{CH}_3\text{COOH} = 30$ festgestellt; da man aber mehrere Verb. von ganz versch. Eigensch. kennt, welchen gleichfalls durch die Elementaranalyse die einfachste Formel CH_3COOH zukommt, so ist es wahrscheinlich, daß deren Mol.-Gew. versch. sind.

Nach der Bestimmung ihrer Gasdichte oder nach Bestimmung ihres osmot. Druckes usw., kommt der Essigsäure, wie S. 26 u. 28 gezeigt, das Mol.-Gew. 60, also die Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ zu, es muß also die durch die Analyse gefundene Zahl 30 verdoppelt werden.

Vor Feststellung der Molekularformel ist zu berücksichtigen, ob die durch die Analyse gefundene einfachste

Formel dem Gesetz der paaren Atomzahlen entspricht, welches besagt, daß im Mol. jeder C-Verb. die Summe der ungeradwert. Elemente (z. B. der einwert. u. dreiwert., wie H, Cl, Br, J u. N, P, As) eine gerade Zahl beträgt.

Das Gesetz findet seine Erklärung in der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs u. der Eigensch. der Elemente, sich nach ihrer Wertigkeit zu binden; so ist z. B. in der Zyanursäure, $C_3H_3N_3O_3$, die Summe der N- u. H-Atome = 6, in dem trichloressigsauren Ammonium, $C_2Cl_3(NH_4)O_2$, die Summe der Cl-, N- u. H-Atome = 8; hätte sich nach der Analyse für die Zyanursäure die Formel $C_3H_2N_3O_3$ ergeben, so mußte ein Fehler bei der Analyse gemacht sein, denn die Summe der ungeradwert. Elemente würde = 5, also eine ungerade sein.

Die chem. Methoden der Mol.-Gew.-Bestimmung müssen nach den chem. Eigensch. der betr. Stoffe versch. sein.

Ist die Verb. eine Säure, so kann man, nach Feststellung ihrer Wertigkeit, durch Analyse ihrer Salze das Mol.-Gew. bestimmen, wobei man meistens die Silbersalze wählt, welche beim Glühen Silbermetall hinterlassen, das man direkt wiegen u. dann aus seinem Gew. das Mol.-Gew. der Säure berechnen kann; von einer einbas. Säure entspricht deren Gewichtsmenge, die an ein Atom Silber gebunden ist, ihrem Mol.-Gew. minus 1 Atom H.

Z. B. ist die Essigsäure, welche nach der Analyse (S. 348) die Formel CH_3CO_2H oder ein Vielfaches davon haben kann, eine einbas. Säure u. ist daher in einem Mol. derselben nur 1 Atom H durch 1 Atom eines einwert. Metalles ersetzbar; stellt man nun durch die Analyse fest, wieviel Essigsäure an 1 Atom Silber gebunden ist, so hat man das Mol.-Gew. der Essigsäure minus 1 Atom H.

100 T. Silberazetat hinterlassen beim Glühen 64,68 T. Silber, verlieren also 35,32 T., der mit einem Atom Silber (108 T.) im Silberazetat verbundene Essigsäurerest beträgt daher 59 T., denn $64,68 \text{ (Silber)} : 35,32 = 108 \text{ (Atomgew. des Silbers)} : x (= 59)$.

Da nun in der Essigsäure 1 Atom H durch 1 Atom Ag ersetzt ist, so ist ihr Mol.-Gew. $59 + 1 = 60$, entspr. der Formel $C_2H_4O_2$; die Formel kann nicht CH_3CO_2H sein, da sonst das Mol.-Gew. = 30 sein müßte, ferner nicht $C_3H_6O_3$, da dann das Silbersalz $1\frac{1}{2}$ Atome Silber enthalten müßte; die Formeln $C_4H_8O_4$, $C_6H_{12}O_6$ usw. wären nur möglich, wenn die Essigsäure zwei-, drei- usw. basisch wäre.

Ist die Verb. eine Base, so kann man, nach Feststellung ihrer Wertigkeit, ebenfalls durch Analyse ihrer Salze das Mol.-Gew. feststellen; z. B. verbinden sich alle org. Basen, analog dem Ammoniak NH_3 , durch direkte Addition mit Säuren zu Salzen; verwendet man nun zur Salzbild. HCl , so entspricht bei einsäurigen (= einwert.) Basen

die an ein Mol. HCl , bei zweisäurigen Basen die an zwei Mol. HCl gebundene Gewichtsmenge, dem Mol.-Gew. der Base.

Meist verwendet man zur Analyse, statt der Verb. der Basen mit HCl , ihre platinchlorwasserstoffsäuren Salze, welche der entspr. Verb. des Ammoniums, $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, analog zusammengesetzt sind, da diese sehr leicht rein u. meistens ohne Kristallw. kristallisieren u. beim Glühen Platinmetall hinterlassen, das man direkt wiegen u. aus seiner Gewichtsmenge das Mol.-Gew. berechnen kann.

Ist die Verb. indifferent, so läßt sich ihr Mol.-Gew. häufig doch durch Herstellung einfacher Substitutionsprodukte erforschen oder indem man durch Spaltung die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile von bekanntem Mol.-Gew. feststellt, aus denen sich die Verb. aufbaut.

Bei wasserstoffhaltigen Verb. kann man meistens ein H-Atom durch ein Halogenatom ersetzen u. das entstandene Substitutionsprodukt analysieren; Naphtalin kann nach der Analyse die Formel C_{10}H_8 oder ein Vielfaches davon haben; die Analyse des Bromnaphtalins zeigt, daß 1 Atom H erst in C_{10}H_8 durch ein Br-Atom ersetzt wird; die Formeln $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$, $\text{C}_{30}\text{H}_{24}$ usw. sind ausgeschlossen, weil keine Verb. des Naphtalins bekannt sind, in denen $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{24}$ usw. des vorhandenen Wasserstoffs durch Halogene ersetzbar ist.

Ist das Mol.-Gew. einer Verb. weder auf physik. noch auf chem. Wege festzustellen, so muß man sich mit der durch die chem. Analyse gefundenen Formel als Ausdruck der Molekulargröße begnügen, wobei jedoch das Gesetz der paaren Atomzahlen zu berücksichtigen ist (S. 350).

4. Ermittlung der Konstitutionsformel.

Hat man von einer Verb. die Zusammensetzung u. Molekulargröße (empirische Molekularformel) ermittelt, so ist durch die erhaltene Formel, wie schon S. 43 erwähnt, die Verb. nicht immer so charakterisiert, daß eine Verwechslung mit anderen unmöglich wäre, da es eine große Anzahl isomerer Verb. gibt; es ist daher meistens nötig, durch die chem. Formel zugleich die Konstitution oder Struktur, d. h. den inneren Bau, der betr. Verb. auszudrücken.

Der durch die Konstitutionsformel (rationelle Molekularformel) ausgedrückte Aufbau einer Verb. ist nicht das Resultat theoretischer Spekulation, sondern diese Formeln müssen durch das Studium der Umsetzungen, Spaltungen u. Bildungsweisen der betr. Verb. erforscht werden u. haben den Zweck, eine Vorstellung von der chem. Natur

der Verb. zu geben, bzw. anzudeuten, aus welchen anderen sie entstanden ist, in welche sie verwandelt werden kann usw.

Die Erforschung der Konstitutionsformel ist namentlich für die Kohlenstoffverb. von Bedeutung, da hierdurch die künstliche Herstellung von wichtigen Naturprodukten angebahnt wird; sie ist auch bei den org. Verb. leichter ausführbar, wie bei den anorg. Verb., da der Kohlenstoff, trotz der Mannigfaltigkeit seiner Verb., in vielen Richtungen ein regelmäßigeres Verhalten zeigt, wie die anderen Elemente.

Es ist daher auch gelungen, für die meisten bekannten org. Verb. wohlbegründete Konstitutionsformeln aufzustellen, während dieselben für die viel einfacher aufgebauten anorg. Verb. zum Teil noch recht unsichere sind.

Zur Aufstellung der Konstitutionsformeln für org. Verb. sucht man gew. die komplizierteren C-Verb. in einfachere von bekannter Konstitution zu zerlegen (analytische Methode) oder aus einfacheren Verb. bekannter Konstitution schrittweise kompliziertere herzustellen (synthetische Methode); jedoch gestatten auch manche spezielle chem. u. spezielle u. allgem. physik. Eigensch. org. Verb. gewisse Schlüsse auf deren Konstitution zu ziehen, denn der chem. u. physik. Charakter einer Verb. ist ja vor allem eine Funktion ihrer Molekularkonstitution.

a. Analytische Methoden.

Dieselben bezwecken eine Zerlegung der betr. C-Verb. in C-ärmere Verb. oder in Verb. von gleichem C-Gehalt, aber von bekannter Konstitution. Auf Grund der so erhaltenen, sich ergänzenden Resultate kann man dann bei isomeren Verb. unter den auf rechnerischem Wege festgestellten, möglichen Atomverkettungen im Mol. für das Mol. der untersuchten Verb. die entscheidende Auswahl treffen.

Bei vielen C-Verb. kann man aus den Oxydationsprodukten einen Schluß auf die Konstitution ziehen. Z. B. liefern alle primären Alkohole zuerst Aldehyde u. dann Säuren von gleichem C-Gehalt; die isomeren sekund. Alkohole geben hingegen zuerst Ketone von gleichem u. dann Säuren von geringerem C-Gehalt; die isomeren tertiären Alkohole bilden sofort Säuren oder Ketone, mit geringerem C-Gehalt.

Die Oxydation greift bei O-haltigen Verb. stets bei dem C-Atom ein, an welchem bereits Sauerstoff gebunden ist.

Zyklische Verb., welche am Benzolkern aliphatische Seitenketten besitzen, werden leicht zu Säuren oxydiert, indem von der

ganzen
C-Atom
deren
Verb.
Verb.
liefern
 C_6H_5
säuren
Grupp
zahl d

A
häufi
Z
scheid

hierau
kale
aber
P
isomer

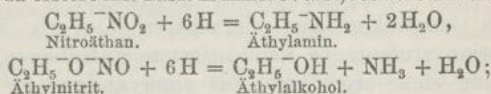
hierau
kale
Schw
D
wiss
Kom
Atom
verb.
spaltu

T
der N
(s. Be
so he
V
nyl,
Ar

ganzen Seitenkette nur das direkt am Benzolkern befindliche C-Atom in die COOH-Gruppe verwandelt wird, während die anderen C-Atome abgespalten u. oxydiert werden, z. B. gibt die Verb. $C_6H_4(CH_3)_2 + 6O = C_6H_4(COOH)_2 + 2H_2O$, die isomere Verb. $C_6H_5CH_2CH_3 + 6O = C_6H_5COOH + CO_2 + 2H_2O$; es liefern also alle Benzolderivate mit einer Seitenkette Benzoesäure C_6H_5COOH oder deren Derivate, mit zwei Seitenketten die Phtalsäuren $C_6H_4(COOH)_2$, usw., so daß man aus der Anzahl der COOH-Gruppen der erhaltenen Säuren (aus deren Basizität) auf die Anzahl der vorhanden gewesenen Seitenketten schließen kann.

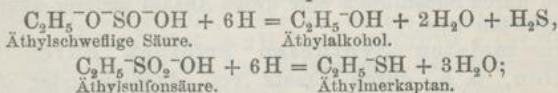
Auch die Reduktionsprodukte der C-Verb. gestatten häufig einen Schluß auf deren Konstitution.

Z. B. kann man Nitroverb. von isomeren Nitritestern unterscheiden, da erstere mit nasz. H Amidoverb., letztere Alkohole geben:



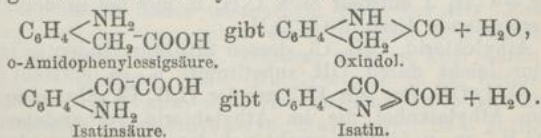
hieraus ergibt sich auch, daß bei den Nitroverb. die betr. Radikale direkt an das N-Atom gebunden sind, bei den Nitritestern aber diese Bindung durch ein O-Atom vermittelt wird.

Primäre Schwefligsäureester geben mit nasz. H Alkohole, die isomeren Sulfonsäuren aber Mercaptane:



hieraus ergibt sich auch, daß bei den Mercaptanen die betr. Radikale direkt an das S-Atom gebunden sind, während bei den prim. Schwefligsäureestern diese Bindung durch 1 O-Atom vermittelt wird.

Die mehr oder minder leichte Abspaltbarkeit gewisser Atomgruppen läßt auf die Stellung von deren Komponenten an benachbarten oder entfernteren C-Atomen im Mol. schließen. Z. B. sind die zyklischen Orthoverb. (s. diese) dadurch charakterisiert, daß sie durch H_2O -Abspaltung leicht innere Anhydride bilden:



Tritt bei dieser Wasserabspaltung bei den o-Aminosäuren aus der NH_2 -Gruppe nur 1 H-Atom aus, so heißt dies Laktambildung (s. Beispiel 1), treten aus der NH_2 -Gruppe beide H-Atome aus, so heißt dies Laktimbildung (s. Beispiel 2).

Viele Orthophenylendiaminderivate, z. B. die Azetyl-, Propionyl-, Benzoylderivate, geben unter Wasserabspaltung Benzoldiazole,

z. B. $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3) \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ gibt $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \gg C\cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Azetyl-o-phenyldiamin.

Methylbenzimidazol.

Die Abspaltungsprodukte einer Verb. geben oft auch direkte Anhaltspunkte für ihre Konstitution.

Z. B. liefert Essigsäure mit Ätzkalk erhitzt Sumpfgas: $C_2H_4O_2 + \text{CaO} = \text{CaCO}_3 + \text{CH}_4$, Benzoesäure mit Ätzkalk erhitzt Benzol: $C_7H_6O_2 + \text{CaO} = \text{CaCO}_3 + C_6H_6$; hieraus folgt, daß sich Benzoesäure zum Benzol verhält, wie Essigsäure zum Sumpfgas u. daß beide Säuren COOH -Gruppen enthalten, also die Konstitution CH_3COOH u. $C_6H_5\text{COOH}$ haben müssen.

Durch CO_2 -Abspaltung erhaltene, org. Verb. führen oft mit Brenz- oder Pyro- beginnende Namen.

b. Synthetische Methoden.

Diese bezwecken aus einfacheren C-Verb. bekannter Konstitution stufenweise kompliziertere aufzubauen, also die Herstellung einer org. Verb. aus einer anderen.

Z. B. vereinigen sich C u. H direkt zu Azetylen $\text{HC}\equiv\text{CH}$, das nasz. H in Äthylen, C_2H_4 , u. Äthan, C_2H_6 , überführt, aus welchen wieder zahlreiche andere Verb. erhalten werden können.

Leitet man Azetylen, C_2H_2 , durch glühende Röhren, so entsteht Benzol, C_6H_6 , mit ringförmiger Bindung der C-Atome, aus welchem durch Substitution eine große Anzahl anderer zyklischer Verb. erhalten wird.

Die meisten Synthesen erfolgen durch Substitution, d. h. durch Ersatz von Atomen oder Atomgruppen in einem Mol. durch andere; hierbei nimmt man im allgemeinen an, daß die eintretenden Atome oder Atomgruppen die gleiche Stellung im Mol. einnehmen, wie die austretenden u. daß die Atomverkettung in den ausgetauschten Atomgruppen keine Veränderung erleidet.

Da aber zuweilen in den Atomgruppen intramolekulare Umlagerungen stattfinden, so ist eine Konstitutionsformel stets auf mehreren synth. Wegen festzustellen; z. B. beim Erwärmen aus $\text{NCS}\cdot\text{Ag} + C_3H_5\text{J}$ entsteht $\text{SCN}\cdot C_3H_5$ u. nur bei niedriger Temp. die zu erwartende Verb. $\text{NCS}\cdot C_3H_5$.

Im Äthylchlorid, $C_2H_5\text{Cl}$, dessen Struktur eindeutig ist, wird das Chlor leicht durch OH substituiert u. es entsteht Äthylalkohol, $C_2H_5\text{OH}$, der mit HCl wieder $C_2H_5\text{Cl}$ gibt, man nimmt daher im Äthylalkohol die im Äthylchlorid vorhandene Atomgruppe C_2H_5 an, u. hieraus ergibt sich dann die Anwesenheit einer HO-Gruppe u. die Konstitution $C_2H_5\text{OH}$ für Äthylalkohol; durch die leichte Ersetzbarkeit von nur einem H-Atom unter den vorhandenen 6 H-Atomen durch Metalle oder Atomgruppen wird die angenommene, von den anderen H-Atomen abweichende Verkettung dieses einen H-Atoms bestätigt u. die zweite mögliche Formel $H_3C\cdot O\cdot CH_3$ für Äthylalkohol ausgeschlossen.

Leitet man CO_2 in die Natriumverb. eines Kohlenwasserstoffs, so entsteht das Salz einer um 1 C-Atom reicheren Säure, z. B. $\text{CH}_3\text{Na} + \text{CO}_2 = \text{CH}_3\text{COONa}$ (Essigsäures Natrium), woraus man auf die Anwesenheit von COONa -Gruppen in den betr. Salzen u. von COOH -Gruppen in den entspr. Säuren schließt.

Org. Natriumverb. geben mit org. Halogenverb. Natriumhaloide u. die beiden org. Reste vereinigen sich, z. B. $\text{CH}_3\text{Na} + \text{CH}_3\text{Cl} = \text{NaCl} + \text{CH}_3\text{CH}_3$ (Äthan); $\text{CH}_3\text{Na} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} = \text{NaCl} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ (Propan), woraus sich Schlüsse auf die Konstitution der entstandenen Verb. ziehen lassen.

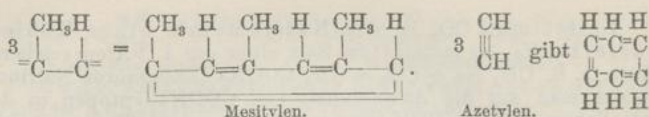
Leicht u. mannigfaltig sind die Synthesen mit den ebenfalls leicht herstellbaren Magnesiumalkylhalogenen, z. B. mit J-Mg-CH_3 (GRIGNARD'sche Synthesen); dieselben zersetzen sich mit W. unter Bild. von ges. Kohlenwasserstoffen, z. B. $\text{J-Mg-CH}_3 + \text{HOH} = \text{J-Mg-OH} + \text{CH}_4$; beim Einleiten von CO_2 in ihre Lös. in Äther entstehen Additionsprodukte, aus welchen W. die entspr. Säuren abspaltet, z. B. $\text{Br-Mg-O-C(O)(C}_2\text{H}_5) + \text{HOH} = \text{Br-Mg-OH} + \text{HOOC-C}_2\text{H}_5$, woraus sich ergibt, daß Säuren der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ die Gruppe -CO-OH gebunden an ein einwertiges Kohlenwasserstoffradikal enthalten. Über die Anw. von Magnesiumhalogenalkylen zur Darst. der sekundären u. tertiären Alkohole s. diese.

Da β -Ketonsäureester leicht entweder in Ketone u. Alkohole zerlegbar sind, z. B. $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_3\text{C-CO-CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, oder in Säuren u. Alkohole, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-COO-C}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} + \text{CH}_3\text{-COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, so können aus den Natriumverb. der β -Ketonsäureester die verschiedenartigsten Ketone u. Säuren erhalten u. zugleich Schlüsse auf deren Konst. gezogen werden.

Auch die Kondensation ist eine für die Konstitutionsermittlung wichtige Synthese; dieselbe beruht auf dem Zusammentreten zweier oder mehrerer Mol. gleichartiger oder ungleichartiger C-Verb. zu einem einzigen Mol. durch Verkettung von C-Atomen, meist unter Austritt von H_2O , HCl , NH_3 , CO_2 , wobei die Komponenten aus dem neuen Mol. nicht wieder auf einfache Weise abgeschieden werden können.

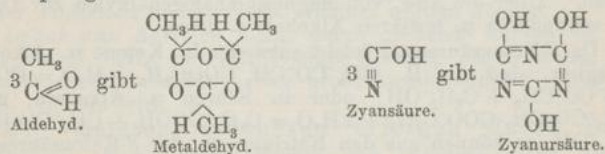
Kondensation findet namentlich leicht bei den Aldehyden u. Ketonen statt u. kann schon durch direktes Aufeinanderwirken zweier Substanzen erfolgen, meistens wird sie aber durch die Anwesenheit bestimmter Stoffe (Katalysatoren S. 94) unterstützt, so namentlich durch Aluminiumchlorid, Kaliumhydrosulfat, wasserfreies Natriumazetat, Natriumhydroxyd, Zinkchlorid, HCl , H_2SO_4 .

Daß das zyklische Mesitylen $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ eine sym. Struktur besitzt, d. h. die Methylgruppen die Stellung 1:3:5 haben, ergibt sich aus der Bild. des Mesitylens durch Kondensation von 3 Mol. Azeton; erhitzt man nämlich Azeton, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$, mit H_2SO_4 , so werden ihm O nebst H_2 als W. entzogen u. drei Reste $\text{=C(CH}_3)_2\text{CH=}$ vereinigen sich zu Mesitylen (Beispiel 1); Azetylen durch glühende Röhren geleitet gibt Benzol (Beispiel 2).



Die Polymerisation, welche der Kondensation nahe steht, ist ebenfalls für die Bestimmung der Konstitution von Bedeutung; dieselbe beruht auf dem Zusammentreten mehrerer gleichartiger Mol. einer C-Verb. zu einem komplizierteren Mol., ohne Austritt von Atomgruppen, wobei die ursprüngliche Verb. aus dem neuen Mol. leicht wieder abgespalten werden kann.

Polymerisation findet namentlich bei unges. Kohlenwasserstoffen, Aldehyden, Zyanverb. statt. Wenn nämlich in einer Verb. 1 C-Atom ein mehrwertiges Element oder Radikal mit mehr als einer Wertigkeit gebunden enthält, so kann eine Lös. bis zur einfachen Bindung stattfinden, worauf die sodann freie Wertigkeiten besitzenden Mol. sich aneinanderketten (s. unten); es findet also nicht wie bei der Kondensation (s. oben) eine ausschließliche Verknüpfung der Mol. durch C-Atome statt.



c. Spezielle chem. Methoden.

Nachdem man an einfacher zusammengesetzten Verb., deren Verkettung eindeutig oder leicht feststellbar ist, den Einfluß, den die Atomgruppierung auf die Eigensch. ausübt, festgestellt hat, kann man in komplizierter zusammengesetzten Verb., welche die gleichen Eigensch. zeigen, dieselben Atomgruppen annehmen.

Man kennt nicht nur das Verhalten von Verb., welche bestimmte Gruppen wie OH , NH_2 , NH usw. enthalten, sondern auch das Verhalten von Verb., welche diese Gruppen gebunden an bestimmte andere Atome oder Atomgruppen enthalten; man kann daher z. B. leicht feststellen, ob die OH -Gruppe an C oder N oder O gebunden ist u. ferner ob das C-Atom, welches an die HO -Gruppe gebunden ist, außerdem noch mit H oder O oder nur mit C verbunden ist, d. h. man hat Reaktionen, um die Atomgruppierungen $\text{CH}_2(\text{OH})$, $\text{CH}(\text{OH})$, $\text{C}(\text{OH})$, $\text{CO}(\text{OH})$, $\text{N}(\text{OH})$ festzustellen.

Die Konstitution des Methylalkohols ist eindeutig nur

$\text{CH}_2\text{-OH}$, die des Äthylalkohols $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-OH}$ (s. S. 354); diese Verb. sind neutral, bilden Anhydride, Alkoholate, Ester, sowie bei der Oxydation Aldehyde u. Säuren vom gleichen C-Gehalt; man kann also jede Verb., die diese Eigensch. zeigt, als einen Alkohol betrachten, welcher die Gruppe $\text{-CH}_2\text{-OH}$ enthält u. daher bei der Oxydation zuerst durch Austritt von 2 H-Atomen in einen Aldehyd mit der charakt. Gruppe -CH=O u. dann in eine Säure mit der charakt. Gruppe HO-CO- übergehen kann.

Die Konstitution der Ameisensäure ist eindeutig nur H-CO-OH , die der Essigsäure $\text{H}_3\text{C-CO-OH}$; diese Verb. reagieren sauer, bilden Salze, Ester, Anhydride, Amide usw. u. entstehen durch Oxydation der vorerwähnten Alkohole, so daß man jede sich so verhaltende Verb. ebenfalls als Säure betrachtet u. in ihr die Anwesenheit einer oder mehrerer -COOH -Gruppen annehmen muß.

Die Anlagerung von Atomen oder Atomgruppen an ungesättigte Verb. kann die Konstitutionsbestimmung unterstützen, indem die Erfahrung zeigt, daß die Anlagerung dort im Mol. erfolgt, wo dessen Atome vorher mit mehrfacher gegenseitiger Bindung vorhanden waren (s. Ozonide, S. 358).

d. Physikalische Methoden.

Dieselben beruhen auf den bereits besprochenen Beziehungen zwischen der chem. Konstitution u. den physik. Eigensch. der C-Verb. (S. 65), indem die bei Verb. von bekannter Konstitution gefundenen physik. Eigensch. dazu dienen können, bei Verb. unbekannter Konstitution, welche die gleichen Werte derselben Eigensch. zeigen, Schlüsse auf deren Konstitution zu ziehen.

5. Ermittlung der Konfigurationsformel.

Die Bestimmung der Konfiguration, d. h. der räumlichen Verteilung der Atome u. Atomgruppen im Mol. ist bei den stereoisomeren Verb. nicht absolut, sondern nur relativ möglich, d. h. man kann nur feststellen, ob die einzelnen Atomgruppen an den versch. asym. C-Atomen im gleichen oder im entgegengesetzten Sinne angeordnet sind.

Stereoisomere Verb. mit nur einem asym. C-Atom gestatten die Bestimmung der Konfiguration direkt aus den für sie aufstellbaren Formeln, indem für jede der beiden möglichen Isomeren die Atomgruppen am asym. C-Atom im entgegengesetzten Sinne angeordnet sein müssen.

Stereoisomere Verb. mit 2 asym. C-Atomen, an welche unter sich gleiche Atomgruppen gebunden sind, gestatten die Bestimmung der Konfiguration ebenfalls aus ihrem optischen Verhalten, indem von den drei aufstellbaren Formeln (S. 340) der optisch inaktiven Mesoform diejenige zukommen muß, in welcher die Atomgruppen

an den beiden asym. C-Atomen in entgegengesetzter Richtung angeordnet sind (Fig. 11, S. 341), während in den beiden optisch aktiven Modif. die Atomgruppen an jedem der beiden asym. C-Atomen zueinander in derselben Richtung angeordnet sein müssen, die aber in dem Mol. der einen Modif. an beiden C-Atomen eine entgegengesetzte sein muß von der im Mol. der anderen Modif. (Fig. 9 u. 10, S. 341).

Bei stereoisomeren Verb. mit mehr wie 2 asym. C-Atomen, die dementspr. in mehr wie 3 Modif. auftreten (s. S. 341), sucht man deren Eigensch. u. genetische Beziehungen mit je einer unter den versch. möglichen Konfigurationen in Einklang zu bringen.

Bei unges. Verb. handelt es sich um Feststellung der geometrischen Isomerie, welche, im Gegensatz zur Spiegelbildisomerie, eine absolute ist, da sich für jede der beiden möglichen Isomeren die ihr eigentümliche Lagerung feststellen läßt. Weil aber bei geometrisch Isomeren die in ihnen vorhandenen, an der Reaktion nicht beteiligten Atomgruppen bei chem. Eingriffen leicht ebenfalls eine Änderung im Aufbau erleiden können, so ist die Genauigkeit der Methoden oft eine begrenzte.

Die Ortsbestimmungen beruhen hier meistens auf der Annahme, daß solche Atome u. Atomgruppen, welche innerhalb eines Mol. miteinander reagieren, auch im Mol. räumlich benachbart sind; es wird daher von den beiden stereoisomeren Säuren $C_4H_4O_4$, der leicht ein Anhydrid bildenden Maleinsäure die Cisform, der kein Anhydrid bildenden Fumarsäure die Transform zukommen (s. Fig. 12 u. 13, S. 342).

Umwandlungen und Zersetzungen.

1. Einwirkung chemischer Agenzien.

Sauerstoff wirkt nur auf wenige org. Verb. ein, die Einw. kann aber durch Katalysatoren (Pt, Cu usw.) gesteigert werden; in der Glühhitze oxydiert (verbrennt) er sämtliche org. Verb.

Ozon lagert sich an unges. Verb. fast stets an unter Bild. von Ozoniden, wobei jede Doppelbindung je ein Ozonmol. bindet, z. B. $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2 + 2O_3 = H_2C(O_3)-CH-CH_2-CH_2-CH(O_3)-CH_2$,

welche durch W. an Stelle der Doppelbindung zerlegt werden, z. B. vorstehendes Diallylozonid zu 2 Mol. Bernsteinsäurealdehyd $O=CH-CH_2-CH_2-CH=O + 2H_2O_2$; es kann also hierdurch der Ort der Doppelbindung in Mol. bestimmt werden.

Nasz. Sauerstoff addiert sich entweder oder entzieht H oder vollbringt beides gleichzeitig.

Zur Oxydation durch O in saurer Lös. dienen Chromate oder

Braun
(S. 15)
chlori
säure
alkali
Hypo
Kaliu
K₂Fe
mit o
stitu
Mol.
Glüh
analy
diene
W
reduzi
N
beide
halog
tritt
regen
Z
miniu
z. B.
die A
+ 2 N
Erwä
3 HO
Zink
entwi
(S. 12)
Redu
H
den
diti
= C₂H
abspa
(HgO
störe
z. B.
I
+ H₂
Anwe
Chlor
U
verwe
I
der A
+ H