

Anhang.

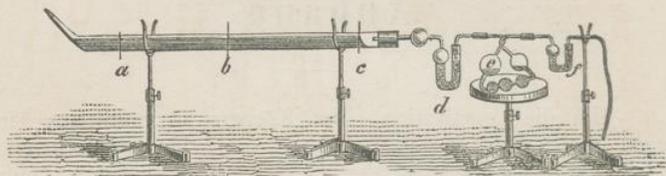
Um die Constitution eines Körpers zu ermitteln, sind zwei Wege dem Chemiker gegeben, die beide gewöhnlich zugleich eingeschlagen werden. Man sucht entweder einen complicirt zusammengesetzten Körper durch einfache Reactionen in einfachere Stoffe, deren innerer Bau bekannt ist, zu zerlegen, oder man stellt aus den einfacheren Körpern die complicirteren dar. Der erste Weg ist der analytische, der zweite der synthetische. Wir wollen beide beschreiben, jedoch die Methode zur Bestimmung der procentischen Zusammensetzung und der Grösse eines Molecüls vorausschicken.

Ermittelung der Zusammensetzung einer organischen Substanz.

Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs. Kohlenstoff und Wasserstoff werden stets in einer Operation bestimmt. Man verbrennt, wie wir bereits in der Einleitung bemerkt haben, den Kohlenstoff zu Kohlensäure, den Wasserstoff zu Wasser. Zu diesem Zwecke dienen vorzüglich zwei sauerstoffreiche und ihren Sauerstoff leicht abgebende Substanzen, das Kupferoxyd, CuO , und das Bleichromat, PbCrO_4 , oder eine Mischung beider. Die Verbrennung geschieht in einer 60—70 Cm. langen Röhre von schwer schmelzbarem Glase (Fig. 1). Man zieht die Glasröhre an einem Ende zu einer Spitze aus, die man in stumpfem Winkel aufwärts biegt und zuschmelzt, beschickt die Röhre bis zur Hälfte mit frisch ausgeglühtem, ganz trockenem Kupferoxyd (oder Bleichromat) (bis *b*), fügt die genau gewogene Substanz hinzu und mischt sie mit dem Kupferoxyd mittelst eines Messingstabes, welcher an einem Ende spiralförmig gewunden ist. Darauf füllt man die Röhre vollständig mit Kupferoxyd, verbindet mit ihr durch einen gut schliessenden Kork eine U-förmig gebogene, mit Chlorcalcium gefüllte Röhre (*d*), welche das durch die Verbrennung

entstehende Wasser aufnehmen soll, und verbindet endlich mit der Chlorcalciumröhre einen eigenthümlich construirten Kugelapparat (*e*), welcher zur Absorption der Kohlensäure mit ziemlich concentrirter Kalilauge gefüllt ist und in einem kleinen, mit Kalistückchen gefüllten U-förmigen Röhrchen (*f*) abschliesst, das die letzten Spuren der Kohlensäure sowohl, als auch die durch den Gasstrom aus der Kalilauge mitgerissene Feuchtigkeit aufzunehmen bestimmt ist.

Fig. 1.



Durch leises Aufklopfen erzeugt man in der Verbrennungsröhre eine Gasse zum Entweichen der gasförmigen Verbrennungsproducte. Man legt die Röhre dann in den eigens dazu construirten Verbrennungssofen, der jetzt gewöhnlich mit Gas geheizt wird.

Fig. 1 stellt die zur Analyse vorbereitete Verbrennungsröhre, Fig. 2 den ganzen Apparat dar.

Bis *a* ist reines Kupferoxyd.

Von *a*—*b* die Mischung von Kupferoxyd und Substanz.

Von *b*—*c* wieder reines Kupferoxyd.

d ist das Chlorcalciumrohr.

e der mit Kalilauge gefüllte Kugelapparat.

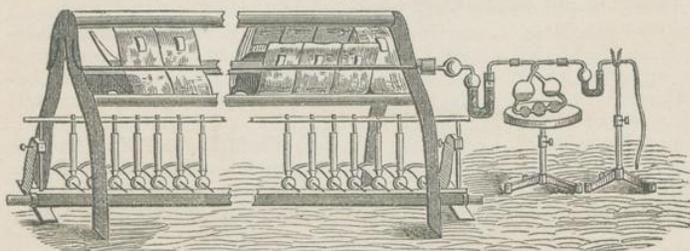
f das mit festem Kaliumhydrat gefüllte Rohr.

Sowohl das Chlorcalciumrohr als auch der Kohlensäure-Absorptionsapparat werden vor der Verbrennung genau gewogen.

Man leitet nun die Verbrennung so, dass man bei *c* anfangend und allmählich nach hinten fortschreitend die Röhre zur Rothgluth bringt und an dem Einsteigen der Gasblasen in *e* den Gang der Operation beobachtet. Wenn die Verbrennung beendet ist, so steigt die Kalilauge in die dem Chlorcalciumrohr zunächst liegende Kugel zurück. Man löscht alsdann die Flammen, bricht die zugeschmolzene Spitze des Verbrennungsröhrs ab, saugt einige Zeit Luft durch den Apparat, um alle im Rohr befindliche Kohlensäure und alles Wasser in die Absorptionsapparate zu schaffen, nimmt die einzelnen Theile aus einander und wägt das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat wieder. Die Gewichts-differenz zwischen den beiden Wägungen des Chlorcalciumrohrs giebt die Menge des Wassers, des Kaliapparats die Menge der Kohlensäure, welche aus dem Wasserstoff und dem Kohlenstoff der zu untersuchenden Substanz entstanden sind, an.

Die Menge des gefundenen Wassers verhält sich zu der des Wasserstoffs wie $H_2O:H_2$, also wie 18:2 oder 9:1, der Wasserstoff beträgt $\frac{1}{9}$ des Wassers; die Menge der gefundenen Kohlensäure verhält sich zu der des Kohlenstoffs wie $CO_2:C$, also wie 44:12, oder 11:3, der Kohlenstoff beträgt $\frac{3}{11}$ der Kohlensäure.

Fig. 2.



Ist die zu untersuchende Substanz eine Flüssigkeit, so ändert man das Verfahren nur dahin ab, dass man die Substanz in ein kleines Glaskügelchen (Fig. 3) durch Erwärmen desselben und Eintauchen seiner Spitze in die Flüssigkeit bringt, die Verbrennungsröhre bis *a* der Fig. 1 mit Kupferoxyd beschickt, die Glaskügelchen mit der Substanz hineinwirft und die Röhre dann mit Kupferoxyd völlig anfüllt. Im Uebrigen wird die Operation geleitet, wie oben beschrieben ist.

Fig. 3.

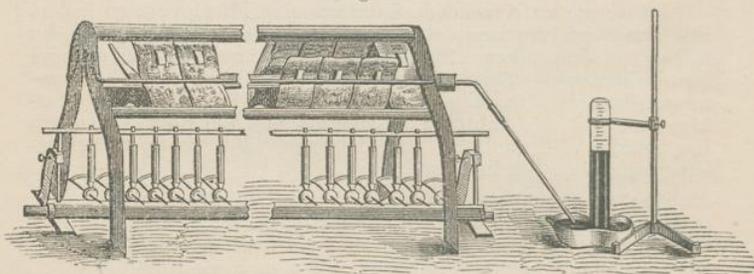
Enthält die Substanz ausser Kohlenstoff und Wasserstoff auch Stickstoff, so wird durch den Sauerstoff des Kupferoxyds ein Theil des Stickstoffs in Stickstoffoxyd NO übergeführt, welches von Kalilauge ebenso wie Kohlensäure absorbirt wird und daher die Bestimmung der Kohlensäure unmöglich machen würde, wenn das Stickstoffoxyd nicht wieder in Stickstoff übergeführt würde. Dies geschieht durch metallisches Kupfer. In der Rothgluth nämlich besitzt das Kupfer die Fähigkeit, dem Stickstoffoxyd den Sauerstoff zu entziehen.

Bei stickstoffhaltigen Substanzen wird daher die Röhre nicht vollständig mit Kupferoxyd gefüllt, sondern man lässt etwa 10 cm freien Raum, schiebt alsdann eine vorher im Wasserstoffstrome ausgeglühte Kupferspirale hinein und leitet sonst die Operation wie gewöhnlich.

Wenn man eine Substanz zu verbrennen hat, welche Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor enthält, so darf man nicht mit Kupferoxyd glühen, sondern mit Bleichromat, und auch dann müssen die ersten drei oder vier Gasflammen des Ofens klein gehalten werden, damit die Röhre am vorderen Ende nicht zum vollen Glühen gelangt.

Bestimmung des Stickstoffs. In den meisten Fällen kann der Stickstoff einer organischen Substanz in Ammoniak übergeführt werden (ausgenommen sind alle Nitrokörper und einige aromatische Amide). Man glüht alsdann die Substanz in ähnlicher Weise, wie es bei der Verbrennung geschieht, mit Natronkalk (einem Gemenge gleicher Theile Natriumhydrat und Kalk) in einer schwer schmelzbaren Glasröhre, lässt das entwickelte Ammoniak durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure absorbirt werden, und bestimmt das so gebildete Ammoniumchlorid in der Form von Ammoniumplatinchlorid $(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$. Ist der Stickstoff dagegen als Nitrogruppe in der Substanz enthalten, so wird er in der Weise bestimmt, dass man die Substanz wie bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrennt, jedoch mit der Abweichung, dass man vor dem Einfüllen des Kupferoxyds eine 5 Cm lange Schicht reinen Natriumbicarbonats in die Röhre bringt, alsdann das Kupferoxyd und die zu untersuchende Substanz und schliesslich die Kupferspirale. An das vordere, offene

Fig. 4.



Ende der Röhre schliesst sich luftdicht befestigt ein Gasleitungsrohr an (Fig. 4), welches in einer Quecksilberwanne unter Quecksilber taucht und in eine graduirte mit Quecksilber gefüllte und umgestülpte Röhre hineinragt. Ueber das Quecksilber der graduirten Röhre bringt man eine Schicht Kalilauge. Man leitet die Operation so, dass man zuerst am hinteren Ende der Verbrennungsröhre beginnt, einen Theil des Natriumbicarbonats zum Glühen bringt (welches dadurch in Natriumcarbonat und freie Kohlensäure zersetzt wird) und zwar so lange glüht, bis alle atmosphärische Luft aus der Röhre verdrängt ist. Man erkennt dies daran, dass die aus dem Gasleitungsrohr aufsteigenden Blasen vollständig von Kalilauge absorbirt werden. Alsdann bringt man die Kupferspirale und das Kupferoxyd, allmählich nach hinten fortschreitend, zum vollen Glühen. Die entweichenden Gase werden nunmehr in der graduirten Röhre aufgefangen. Am Schlusse der Operation glüht man wieder das Natriumbicarbonat stärker,

bis alle Gasblasen von der Kalilauge absorbirt werden. Ueber dem Quecksilber befindet sich jetzt nur Stickstoffgas. Man stellt nach beendeter Verbrennung das graduirte Rohr in Wasser und bestimmt aus dem gefundenen Volum des Stickstoffs mit Berücksichtigung seiner Temperatur und der in ihm enthaltenen Feuchtigkeit sein Gewicht.

Die Formel für die Berechnung des Gewichtes des Stickstoffs aus dem gefundenen Volumen ist folgende:

$$P = \frac{0.001256 \times V \times (B-f)}{760 \times (1 + 0.00367t)}$$

P ist das zu berechnende Gewicht des Stickstoffs

V ist das gefundene Volumen in Cubikcentimetern

B ist der beobachtete Barometerstand

f ist die Tension des Wasserdampfes für die Temperatur t

t ist die Temperatur bei der Beobachtung

0.001256 ist das Gewicht eines cem Stickstoff bei 0° C. und 760 mm Barometerstand

760 ist Normalbarometerstand

0.00367 ist der Ausdehnungscoefficient der Gase für je einen Grad Celsius.

Chlor, Brom und Jod werden entweder so bestimmt, dass man die zu untersuchende Substanz mit reinem Aetzkalk (gebranntem Marmor) in einer Verbrennungsröhre glüht, den Kalk in Wasser vertheilt, mit Salpetersäure schwach ansäuert und aus der filtrirten Lösung mit Silbernitrat die Halogene fällt und als Silberchlorid etc. bestimmt; oder man schliesst die Substanz mit ihrem 20–30-fachen Volum concentrirter Salpetersäure und einer abgewogenen Menge festen Silbernitrats in eine Röhre ein, welche man auf 100–200° mehrere Stunden lang erhitzt. Dadurch wird die Substanz vollständig oxydirt, und alles Halogen ist an Silber gebunden, in unlöslicher Form abgeschieden und zur Bestimmung geeignet.

Schwefel und Phosphor werden in der Weise bestimmt, dass man die zu untersuchende Substanz mit einem Gemenge von 4 Theilen Natriumcarbonat und 1 Theile Kaliumnitrat in einer Verbrennungsröhre glüht, wodurch die Schwefelverbindung zu Natriumsulfat und die Phosphorverbindung zu Natriumphosphat zersetzt wird. Die Schwefelsäure des Sulfats fällt man mit Bariumchlorid, die Phosphorsäure des Phosphats mit Magnesiumsulfat und Ammoniak. Oder man schliesst die Substanz mit ihrem 20–30-fachen Volum concentrirter Salpetersäure ein und erhitzt sie auf 100–200°. Dadurch wird der Schwefel zu Schwefelsäure, der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt, welche dann nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt werden.

Andere Bestandtheile organischer Verbindungen werden nach Zerstörung der organischen Substanz nach den üblichen Methoden der analytischen Chemie bestimmt.

Ermittlung der Moleculargrösse einer organischen Substanz.

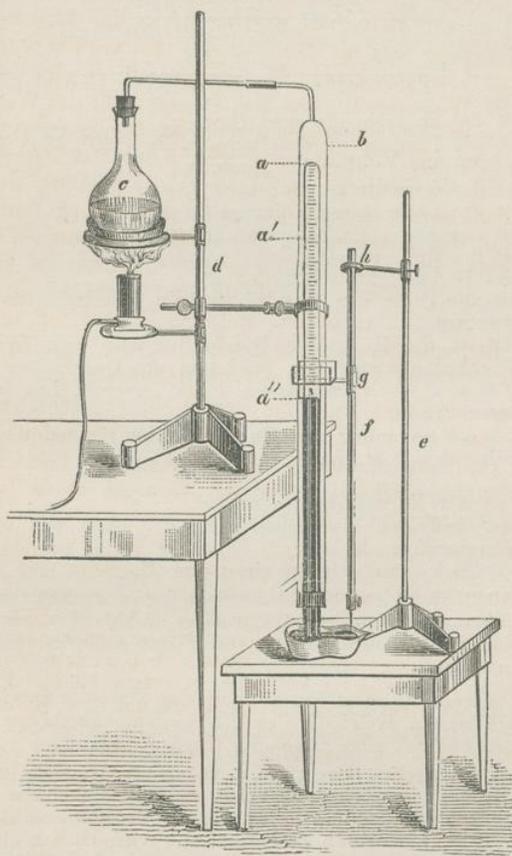
Die einfachste Methode, um die Moleculargrösse eines Körpers zu ermitteln, ist, wie bereits in der Einleitung ausgeführt worden ist, die Bestimmung des Gewichts des Körpers in gasförmigem Zustande, bezogen auf ein gleiches Volum Luft oder Wasserstoff. Da das Atomgewicht des Wasserstoffs allgemein als Einheit angenommen ist, so ist es vortheilhafter, auf ihn das Volumgewicht aller Körper zu beziehen, weil daraus die Moleculargrösse durch Verdoppelung der gefundenen Zahl sofort hervorgeht. Da aber Druck und Temperatur auf die Ausdehnung der Gase bedeutenden Einfluss ausüben, so ist man übereingekommen, stets das gefundene Gewicht eines Volumens auf 0° und normalen Luftdruck, d. h. 760 mm, zu reduciren und mit Wasserstoff unter denselben Bedingungen zu vergleichen. Ein cem Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck 0.0000896 gr.

Man bestimmt nun das specifische Gewicht eines Körpers in gasförmigem Zustande nach zwei Methoden, entweder indem man das Volumen einer bekannten Gewichtsmenge der Substanz ermittelt, oder das Gewicht eines bekannten Volumens bestimmt.

Die erste Methode wird in folgender Weise ausgeführt: Man füllt eine etwa 1 Meter lange graduirte Glasröhre (Fig. 5) (*a*) mit Quecksilber, stülpt sie unter Quecksilber um, so dass man in der Röhre einen luftleeren Raum von etwa 25 Cm hat (von *a* bis *a'*), bestimmt die Höhe der Quecksilbersäule in dem Rohre über dem Spiegel des Quecksilbers in der Wanne als Barometerstand, bringt alsdann die abgewogene Substanz in einem kleinen Fläschchen (Fig. 6) in die Röhre, umgibt die Röhre mit dem Mantel *b*, welcher oben verjüngt ist und ein rechtwinklig gebogenes Rohr besitzt, an welches ein Glaskolben (*c*) mit Wasser oder Terpentinöl (das bei 160° siedet), oder Anilin (das bei 185° siedet) gefüllt, befestigt ist. Der ganze Apparat ist durch das Stativ *d* stabil gemacht. Man erhitzt nun die Flüssigkeit im Kolben, der Dampf derselben steigt in die Umhüllungsrohre, umspült das innere Rohr und bringt es allmählich auf die ihm zugehörige Temperatur. Die Substanz im inneren Rohr vergast, drückt das Quecksilber herab und lässt dasselbe bald constant an irgend einem Punkte (*a''*) stehen. Dann ist die Operation beendet, man liest an der Röhre das Volumen ab, misst abermals die Höhe der Quecksilbersäule

über dem Niveau des Quecksilbers und reducirt das gefundene Volumen bei der Dampf-Temperatur (100 oder 160 oder 185°) und dem beobachteten Druck auf 0° Temperatur und 760 mm Druck.

Fig. 5.



Zur Messung der Höhe der Quecksilbersäule im Rohre *a* über dem Niveau des Quecksilbers in der Wanne bedient man sich des Messapparates (*f*), einer Messingstange, in welcher ein in Millimeter getheilter Eisenstab durch eine Schraube beweglich ist und in

Fig. 6. eine Stahlspitze ausläuft. Die Messingstange hängt in einem cardanischen Gelenk am Stativ *e*.



Die Formel, nach welcher das spec. Gewicht des Dampfes (auf Wasserstoff bezogen) berechnet wird, ist folgende:

$$D = \frac{760 \times (273 + t') \times p}{V \times 273 \times 0.0000896 \times B}$$

$$B = \frac{b}{1 + 0.00018t} - \left(\frac{b'}{1 + 0.00018t} + \frac{b''}{1 + 0.00018t'} + s \right)$$

D ist das zu suchende spec. Gew.

t' ist die Temperatur des Dampfbades (100°, 160°, 185° etc.)

t ist die Temperatur des Zimmers

p ist das Gewicht der Substanz

V ist das beobachtete Volumen (in cem)

b ist der augenblickliche Barometerstand

b' ist die Höhe der Quecksilbersäule, welche sich unterhalb des Dampfmantels befindet

b'' ist die Höhe der Quecksilbersäule innerhalb des Dampfmantels

b' + b'' ist die Höhe der Quecksilbersäule vom Niveau der Quecksilberwanne aus, nachdem das Quecksilber bei der Temp. *t'* einen constanten Punkt erreicht hat (*a''* in unserer Figur).

s ist die Spannung der Quecksilberdämpfe bei der Temperatur des Dampfbades.

760 ist der Normalbarometerstand.

273 + *t'* bedeutet die Ausdehnung der Gase mit steigender Temperatur.

0.0000896 ist das Gewicht eines cem *H*.

1 + 0.00018*t* bedeutet die Ausdehnung des flüssigen Quecksilbers für die Temperatur *t* (es dehnt sich nämlich bei der Temperaturerhöhung von 1° um 0.00018 seines Volumens aus).

Mit diesem Apparat kann man das Gasvolumengewicht aller Körper bestimmen, welche bis ca. 250° sieden. Für höher siedende Substanzen benutzt man folgenden Apparat (Fig. 7):

Ein cylindrisches Glasgefäß *A* von etwa 100 cem Inhalt und 200 mm Höhe, an welches ein enges ca. 600 mm langes Glasrohr angeschmolzen ist, befindet sich in einem weiten, unten geschlossenen Rohr *B*, auf dessen Boden man irgend eine hochsiedende Substanz (z. B. Anilin Sdp. 185°, Diphenylamin Sdp. 310°, Schwefel Sdp. 425° etc.) bringt. Von dem an *A* sich anschliessenden engen Rohr, welches an seinem oberen Ende erweitert ist, geht dicht unterhalb dieser Erweiterung eine gebogene Seitenröhre *C* ab, welche in eine Wasserwanne taucht, so dass man eine genau

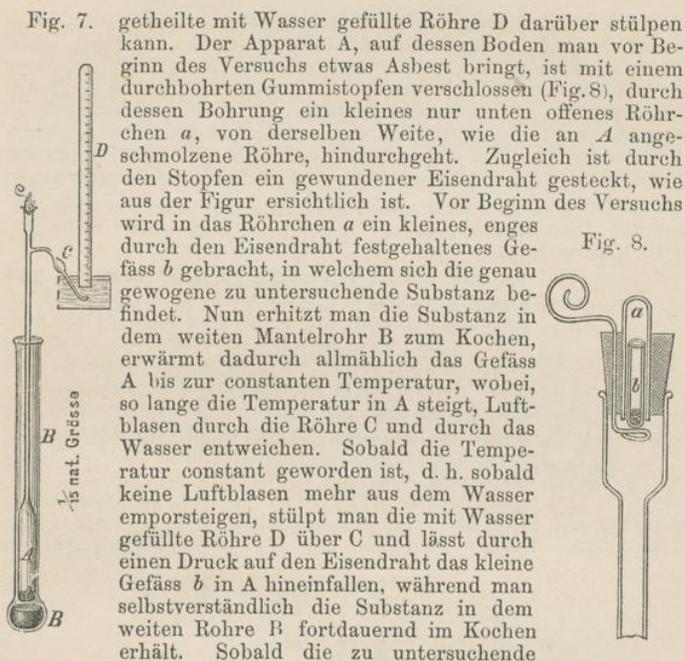


Fig. 8.

Substanz in das heisse Gefäß A gelangt, verwandelt sie sich in kürzester Zeit in Dampf, der eine entsprechende Menge Luft verdrängt und durch Seitenrohr C in den Cylinder D eintreten lässt. Die Anzahl der Cubikcentimeter Luft, die in D eingetreten sind, entspricht der Raummenge Dampf aus der Substanz.

Die Formel, nach welcher man das spec. Gew. des Dampfes berechnet, ist:

$$D = \frac{760(1 + 0.003665t) \times p}{(B - w) \times V \times 0.0000896}$$

- wo p = Gewicht der angewandten Substanz
 t = Temperatur des Wassers
 B = der auf 0° reducirte Barometerstand
 w = Tension des Wasserdampfes bei t°
 V = das gemessene Luftvolumen ist.

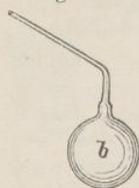
Wenn die zu untersuchende Substanz durch den Luftsauerstoff angegriffen wird, so füllt man den Apparat A vor Beginn des Versuchs mit reinem Stickstoff.

Diese Methode der Dampfdichtebestimmung kann sowohl für niedrig wie hochsiedende Substanzen angewendet werden, übertrifft

an Einfachheit die vorher beschriebene, ist aber nicht brauchbar für solche Substanzen, welche bei Temperaturen oberhalb ihres Siedepunktes sich zersetzen. Denn es ist stets nothwendig, dass die Temperatur des Gefäßes A wenigstens 50° über dem Siedepunkt der zu untersuchenden Substanz liegt. Für derartige Substanzen eignet sich vorzüglich der in Fig. 5 dargestellte Apparat, da man in ihm die Dampfdichte derselben $50-100^{\circ}$ unterhalb deren Siedepunkt bei gewöhnlichem Luftdruck bestimmen kann.

Auf der zweiten Methode, Bestimmung des Gewichts eines bekannten Dampfvolums, beruht folgender, jetzt wenig mehr gebräuchlicher Apparat.

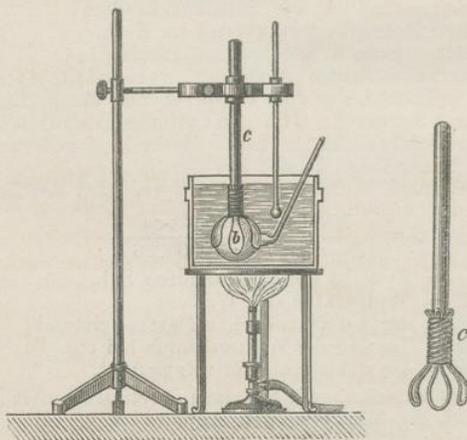
Fig. 9.



Ein kleiner etwa 200–300 ccm fassender und genau gewogener Glasballon (Fig. 9), welcher zu einer feinen und stumpf ansteigenden Spitze ausgezogen ist, wird mit etwa 5 Gramm der zu untersuchenden Substanz beschickt, dann in ein Oelbad oder ein Bad einer leicht schmelzbaren Metallegirung gelegt (Fig. 10) und durch den Halter *c* (Fig. 11) fest niedergedrückt, das Bad alsdann zu irgend einer Temperatur, die wenigstens $20-30^{\circ}$ über dem Siedepunkt der Substanz liegen und längere Zeit constant bleiben muss, erhitzt, so dass die Dämpfe der Substanz alle Luft aus dem Ballon treiben und ihn vollständig füllen. Darauf wird die aus dem Bade herausreichende

Fig. 10.

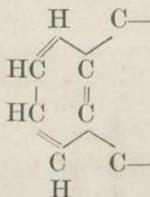
Fig. 11.



Spitze des Ballons zugeschmolzen, der Ballon aus dem Bade genommen, erkalten gelassen und gewogen. Nach dem Erkalten

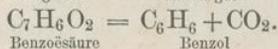
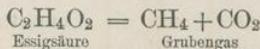
öffnet man den Ballon unter Quecksilber, so dass in den luftleeren Raum das Quecksilber steigt, misst die Quantität des Quecksilbers, um den Raum des Ballons zu ermitteln, zieht von dem Gewichte des mit Luft gefüllten Ballons das nun bekannte Gewicht ab, um das Gewicht des Glases zu erhalten, und von dem Gewichte des mit der vergasteten Substanz gefüllten Ballons das Gewicht des Glases und erhält so das Gewicht eines bekannten Volums Dampf bei bekannter Temperatur, das man auf 0° und 760 mm Druck reducirt.

Die analytische Methode zur Erkennung der Constitution eines Körpers besteht, wie oben bereits bemerkt worden ist, darin, denselben in einfachere Körper zu zerlegen, deren Constitution bekannt ist, oder denselben in Verbindungen von demselben Kohlenstoffgehalt aber bekannter Constitution überzuführen. Wenn z. B. Naphtalin bei der Oxydation Phtalsäure liefert, so ist damit erwiesen, dass im Naphtalin der Benzolring enthalten ist, ferner, dass zwei Kohlenstoffe des Benzolringes mit Kohlenwasserstoffresten statt mit H verbunden sind, dass das Naphtalin theilweise die Structur



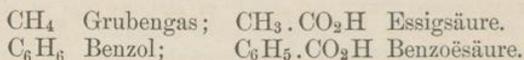
besitzt.

Zu den analytischen Methoden gehört das Abspalten von Kohlensäure der organischen Säuren beim Erhitzen für sich oder mit Kalk oder Natriumhydrat. Die Essigsäure liefert mit Kalk destillirt Grubengas, die Benzoësäure liefert bei gleicher Behandlung Benzol:



Daraus folgt also, dass die Benzoësäure zum Benzol sich verhält wie Essigsäure zum Grubengas. Da nun die Essigsäure dadurch entstanden gedacht werden kann, dass ein

Atom Wasserstoff des Grubengases durch die Carboxylgruppe ersetzt worden ist, so kann auch die Benzoësäure vom Benzol in der Weise hergeleitet werden, dass ein H desselben durch die Carboxylgruppe vertreten ist, also

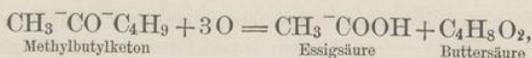


Auf diesem Wege hat man die Constitution vieler aromatischer Säuren ermittelt, so die der Catechusäure, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$, welche durch Destillation für sich oder besser mit Kalk Brenzcatechin liefert. Das Brenzcatechin hat aber die Constitution $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, es muss also die Catechusäure die Constitution $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$ haben. Die Gallussäure hat die Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$, aus ihr entsteht unter Kohlensäureabspaltung Pyrogallussäure $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ oder $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, folglich hat die Gallussäure die Constitution $\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$.

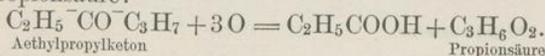
Diese Methode der Kohlensäureabspaltung giebt aber auch die Mittel an die Hand, neue Körper darzustellen. So sind alle Substanzen, welche Pyro- und Brenz- beginnen, schon durch ihren Namen als durch Kohlensäureabspaltung aus anderen Körpern entstanden charakterisirt, z. B. Pyroschleimsäure, Pyromellithsäure, Brenztraubensäure, Brenzcatechin etc.

Eine weitere analytische Methode besteht in der Oxydation, welche bei vielen Stoffen einen Rückschluss auf die Constitution derselben gestattet. So erkennt man bei den Alkoholen durch die Oxydation, ob sie primär, secundär oder tertiär sind. Die primären Alkohole verwandeln sich bekanntlich dadurch in Aldehyde und Säuren derselben Kohlenstoffreihe, die secundären in Ketone, und die tertiären zerfallen in Säuren mit niederem Kohlenstoffgehalt.

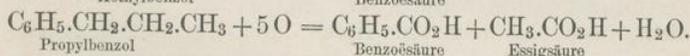
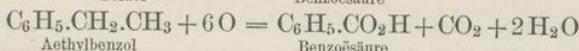
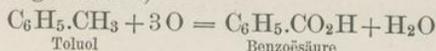
In gleicher Weise kann die Constitution der Ketone durch Oxydation häufig ermittelt werden. Wie oben (S. 117) ausgeführt worden ist, zerfallen die Ketone dabei in Säuren niederer Ordnung, und zwar bleibt die CO-Gruppe fast stets bei dem kleineren Kohlenwasserstoffrest. So liefert das Methylbutylketon, $\text{CH}_3\text{CO}\text{C}_4\text{H}_9$, bei der Oxydation Essigsäure und Buttersäure:



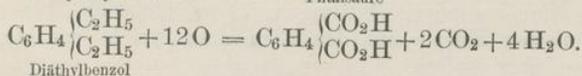
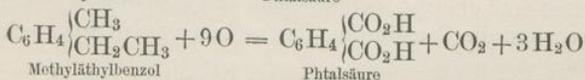
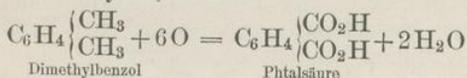
dagegen liefert das mit demselben isomere Aethylpropylketon nur Propionsäure:



Endlich werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche dem Benzol homolog sind, also Seitenketten besitzen, meist leicht oxydirt, und zwar wird stets die gesammte Seitenkette in Carboxyl verwandelt, d. h. es bleibt nur das mit dem Benzolkern in directer Bindung befindliche Kohlenstoffatom und nimmt drei Hydroxyle, also O(OH) auf, während die in indirecter Bindung im Molecül befindlichen Kohlenstoffatome abgespalten und ihrerseits zu Säuren der Fettreihe oxydirt werden (vergl. S. 229):



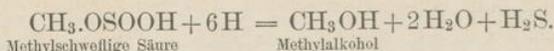
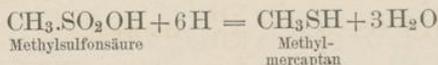
Es liefern demnach alle Homologen des Benzols, welche nur eine Seitenkette besitzen, Benzoëssäure. Ebenso werden alle Homologen des Benzols, welche zwei Seitenketten besitzen, zu Dicarbonsäuren des Benzols, zu einer der drei Phtalsäuren oxydirt, z. B.:



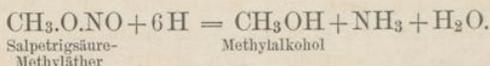
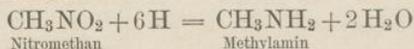
Wir können daher aus den Oxydationsproducten auf die Anzahl der Seitenketten und deren Natur einen sicheren Schluss ziehen.

Endlich gelingt es häufig auf dem entgegengesetzten Wege, dem der Reduction, die Constitution einer Substanz zu erschliessen. Durch Reduction werden die Sulfonsäuren

von den ihnen isomeren primären Schwefligsäureäthern unterschieden. Die ersteren liefern durch nasirenden Wasserstoff Mercaptane, die letzteren Alkohole (neben Schwefelwasserstoff):



In gleicher Weise werden durch Reduction die Nitroverbindungen von den ihnen isomeren Salpetrigsäureäthern unterschieden. Die ersteren geben Amidverbindungen, die letzteren Alkohole:



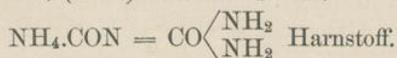
Weitere allgemeine Methoden für die Erkennung der Constitution eines Körpers auf analytischem Wege giebt es nicht, doch sind sehr viele Stoffe durch Verwandeln in einfachere oder in solche von bekannter Constitution in ihrem inneren Bau aufgeklärt worden. Wir erinnern hier nur an die Harnsäure (S. 166), an Kreatin (S. 173), an die Glycoside (S. 321 u. f.), an die Flechtenstoffe (S. 325) u. s. f.

Die synthetische Methode zur Erforschung der Molecularstructur besteht darin, aus einfacheren Verbindungen, deren Constitution bekannt ist, schrittweise die complicirteren aufzubauen, so dass man die Reactionen genau verfolgen und die Constitution der aufgebauten Körper erkennen kann.

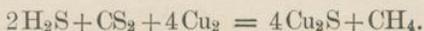
Eine besondere Gattung der Synthese ist die Darstellung organischer Körper aus den Elementen, welche wir hier vorausschieken wollen.

Leitet man den Dampf des leicht sublimirbaren Ammoniumcarbonats über geschmolzenes Kalium, so erhält man Cyankalium. Das Cyankalium wird durch oxydirende Agentien (Mennige Pb_3O_4) in cyansaures Kalium übergeführt. Das cyansaure Kalium endlich giebt mit Ammoniumsulfatlösung gekocht Harnstoff. Es bildet sich nämlich zuerst

cyansaures Ammonium, welches durch Umlagerung der Atome in Harnstoff übergeht:

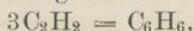


Leitet man Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff gemeinschaftlich über glühendes Kupfer, so erhält man Grubengas:



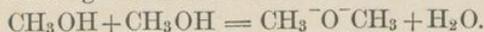
Aus dem Grubengas kann man durch Einwirkung von Chlor das Methylchlorid, CH_3Cl , erhalten, und aus diesem sowohl alle Derivate des Methyls darstellen als auch Verbindungen mit höherem Kohlenstoffgehalt bereiten.

Endlich kann man aus Kohlenstoff und Wasserstoff direct Acetylen (S. 80) erhalten, wenn man nämlich zwischen Kohlepolen in Wasserstoffgas den electrischen Funken anhaltend durchschlagen lässt. Aus Acetylen, C_2H_2 , lässt sich durch nascirenden Wasserstoff Aethylen, C_2H_4 , und Aethan, C_2H_6 , darstellen, aus welchen wiederum die Glieder der C_2 -Gruppe hergestellt werden können. Ferner erhält man, wenn man Acetylen durch eine glühende Röhre leitet, Benzol,

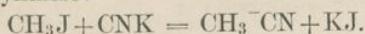


aus welchem eine grosse Anzahl aromatischer Stoffe dargestellt werden kann.

Im weitesten Sinne versteht man unter Synthese jede künstliche Darstellung einer organischen Verbindung aus einer anderen. Wir werden später Gelegenheit haben, bei Besprechung der Wirkung einzelner Reagentien die Methoden derselben zu erwähnen. Im engeren Sinne versteht man jedoch unter Synthese nur die Aneinanderfügung der Reste von Kohlenstoffverbindungen durch Bindung des Kohlenstoffs an Kohlenstoff. So ist also die Darstellung eines Aethers kein synthetischer Process im engeren Sinne, weil hier der Sauerstoff die Bindung der beiden Reste veranlasst:

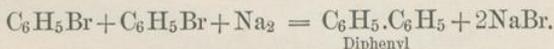
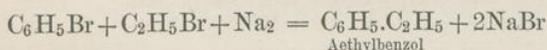
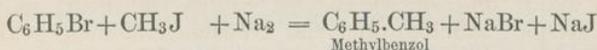
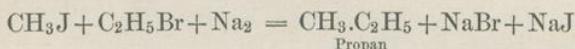
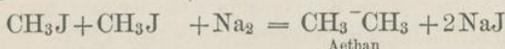


Dagegen ist die Darstellung des Cyanmethyls aus Jodmethyl eine Synthese:



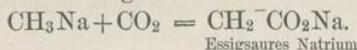
Statt Bromäthyl kann man jedes andere Chlorid, Bromid, Jodid irgend eines Kohlenwasserstoffs, ebenso Säurechloride und endlich die gechlorten Säureäther, z. B. Monochloressigsäureäther wählen, und kann demnach eine fast unabsehbare Reihe von Säuren und Ketonen dadurch erhalten.

In sehr vielen Fällen ist es gar nicht nöthig, die Natriumverbindung darzustellen, sondern es genügt, zwei Chloride, Bromide oder Jodide mit Natrium zu behandeln, um ihnen das Halogen zu entziehen und die Reste an einander zu fügen:

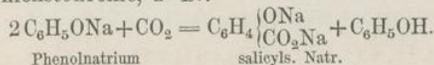


Nach der letzteren Methode sind namentlich viele Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe dargestellt worden.

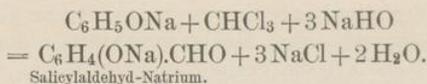
2. Leitet man Kohlensäure durch die Natriumverbindung eines Kohlenwasserstoffs, so wird die Carbonsäure der nächst höheren Kohlenstoffreihe gebildet:



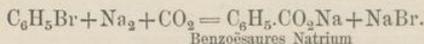
So entsteht beim Ueberleiten von Kohlensäure über die Natriumverbindung eines Phenols die entsprechende Säure der nächst höheren Kohlenstoffreihe, z. B.:



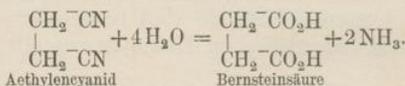
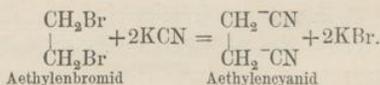
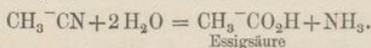
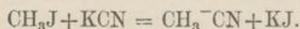
Dieser Reaction analog ist die Entstehung des entsprechenden Aldehyds der höheren Kohlenstoffreihe, wenn die alkalische Lösung eines Phenols mit Chloroform digerirt wird (das Chloroform wirkt dann als Ameisensäure *in statu nascente*:



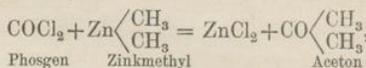
Auch hier genügt es zuweilen, Kohlensäure durch das Bromid oder Jodid des Kohlenwasserstoffs bei Gegenwart von Natrium zu leiten:



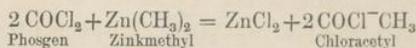
3. Die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe der Fettkörper oder die Sulfonsäureverbindungen der Kohlenwasserstoffe der aromatischen Körper geben mit Cyankalium destillirt die Cyanide der Kohlenwasserstoffe, wobei ebenfalls Kohlenstoff an Kohlenstoff gebunden ist. Aus diesen Cyaniden kann man durch Kochen mit Kaliumhydrat die Säure darstellen, indem das CN in COOH sich umsetzt:



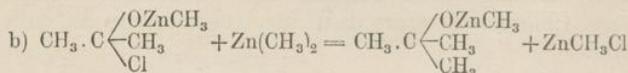
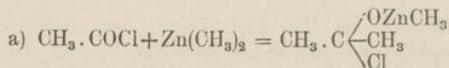
4. Ferner wirken die Zinkverbindungen der Kohlenwasserstoffe auf Chlor- etc. Verbindungen analog den Natriumverbindungen ein;

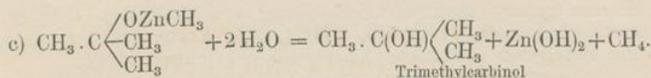


oder

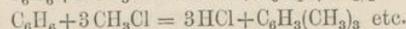
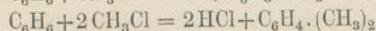
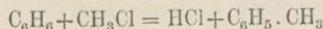


ferner

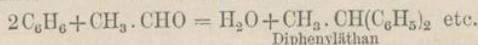




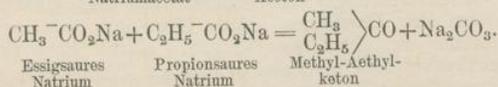
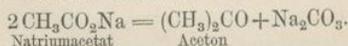
5. Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid vereinigen sich die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit den von Alkoholen sich ableitenden Chloriden unter Salzsäureentwicklung zu neuen Kohlenwasserstoffen, z. B.:



6. Ferner vereinigen sich die aromatischen Verbindungen mit den Aldehyden bei Gegenwart concentrirter Schwefelsäure zu kohlenstoffreicheren Substanzen:



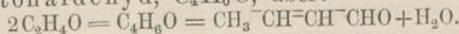
7. Endlich wollen wir noch erwähnen, dass die Salze der organischen Säuren (am geeignetsten sind die Kalksalze) für sich oder mit einem Salz einer anderen organischen Säure der trockenen Destillation unterworfen, die stets kohlenstoffreicheren Ketone liefern:



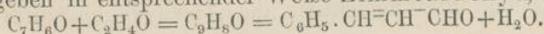
Als besondere Art synthetischer Reaction wollen wir hier noch die sogenannte Condensation erwähnen, welche darin besteht, dass zwei oder mehrere Moleküle einer oder zweier verschiedener Substanzen sich durch Kohlenstoffbindung an einander schieben, indem sie gleichzeitig Wasser abscheiden. Es sind namentlich die Aldehyde und Ketone, welche dieses eigenthümliche Verhalten zeigen.

Aldehyd, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, mit schwach wasserentziehenden Substanzen, z. B. Salzsäure, behandelt, geht in

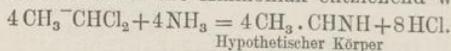
Crotonaldehyd, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$, über:



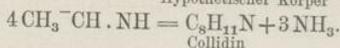
Bittermandelöl (Benzaldehyd), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$, und Aldehyd geben in entsprechender Weise Zimmtaldehyd, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$



Hierhin gehört auch die Entstehung von Collidin, $C_8H_{11}N$, aus Aethylidenchlorid, $CH_3^-CHCl_2$, und Ammoniak, nur dass hier die nascirende Salzsäure Ammoniak entziehend wirkt:



Hypothetischer Körper



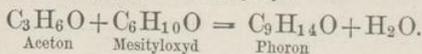
Collidin

Aceton giebt mit Chlorwasserstoffsäure die Condensationsproducte Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$, und Phoron, $C_9H_{14}O$:



Aceton

Mesityloxyd

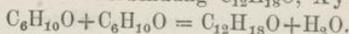


Aceton

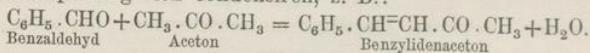
Mesityloxyd

Phoron

Aus dem Phoron wird durch Wasserentziehung kein weiteres Condensationsproduct, sondern der Kohlenwasserstoff, C_9H_{12} , Mesitylen (S. 115) erhalten, dagegen können zwei Mol. Mesityloxyd durch Condensation die Verbindung $C_{12}H_{18}O$, Xyliton, liefern:



Aber auch Aldehyde und Ketone können zusammen unter Wasserabspaltung sich condensiren, z. B.:



Benzaldehyd

Aceton

Benzylidenaceton

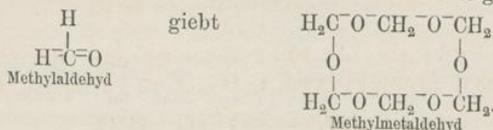
Hierher gehören ferner: die Bildung der Rosolsäuren bei der Oxydation eines Gemenges von Phenol und Salicylaldehyd, der Rosaniline bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin und Tolidin, ferner der Phtaleine (S. 257) durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Phenole bei hoher Temperatur oder bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Keine eigentliche synthetische Reaction, jedoch neben der Condensation zu erwähnen, ist die sogen. Polymerisation. Sie besteht darin, dass gewöhnlich drei Molecüle eines einfach constituirten organischen Körpers zu einem Molecül zusammentreten. Wenn nämlich ein Körper an einem Kohlenstoff ein zwei- oder dreiwertiges Element mit mehr als einer Affinität gebunden enthält, so kann dieses mehrwertige Element sich bis zur einfachen Bindung loslösen, und da diese Loslösung in mehreren Molecülen zu gleicher Zeit geschieht, so können die so mit freien Affinitäten begabten Molecüle sich an einander schieben und zu einem Molecüle vereinigen.

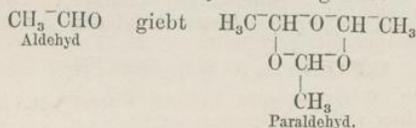
Es sind dies namentlich die Aldehyde und die Cyan-

säure, CONH, mit ihren Verbindungen, endlich die Cyanide, welche Polymerisationsproducte liefern.

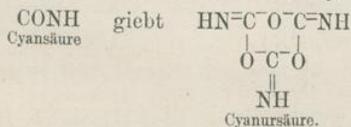
Methylaldehyd, CH₂O (S. 30) geht in Methylmetaldehyd (C₆H₁₂O₆?) über, dessen Constitution vielleicht folgende ist:



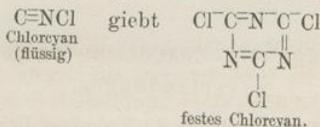
Aethylaldehyd geht in den trimolecularen Paraldehyd und wahrscheinlich hexamolecularen Metaldehyd über. Die Constitution des Metaldehyds ist dieselbe wie die des Methylmetaldehyds, nur dass in je einem CH₂ desselben ein H durch CH₃ ersetzt ist. Die Constitution des Paraldehyds ist folgende:



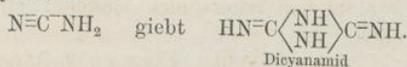
Die Cyansäure geht in die trimoleculare Cyanursäure über:



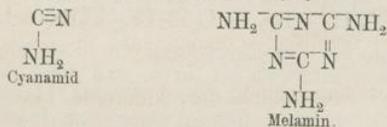
Das flüssige Chlorcyan geht in das feste Chlorcyan über:



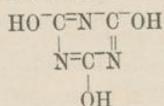
Das Cyanamid polymerisirt sich wahrscheinlich zu zwei Moleculen, zu Dicyanamid:



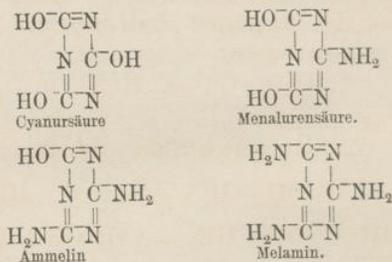
und zu drei Moleculen, Melamin, C₃H₆N₆,



Analog der Constitution des Melamin könnten wir auch eine isomere Cyanursäure uns denken:



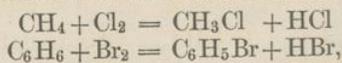
und es ist noch unentschieden, ob der bekannten Cyanursäure diese oder die oben erwähnte Formel zukommt, ob also der Stickstoff oder der Sauerstoff die Brücke zur Verbindung der einzelnen Molecüle bildet. Wenn wir diese Formel annehmen, so können wir eine Reihe von Verbindungen, welche zwischen der Cyanursäure und dem Melamin stehen, und die dadurch aus einander entstanden gedacht werden können, dass die drei OH der Cyanursäure nach einander durch drei NH₂ ausgetauscht worden sind, uns leicht erklären: Cyanursäure C₃N₃H₃O₃, Melanurensäure C₃N₄H₄O₂, Ammelin C₃N₅H₅O, Melamin C₃N₆H₆; oder in Structurformeln:



Einwirkung der Reagentien auf organische Verbindungen.

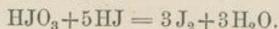
Die Richtung, in welcher die gebräuchlichsten Reagentien auf organische Verbindungen wirken, ist bei denselben Reagentien meist dieselbe, es lassen sich daher leicht allgemeine Regeln aufstellen.

1) Chlor, Brom und Jod wirken substituierend:

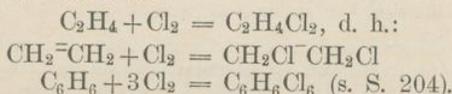


nur ist es nöthig, bei der Einwirkung des Jods die entstehende Jodwasserstoffsäure sofort zu zerstören, weil diese rückwärts substituierend, d. h. Wasserstoff wieder einführend, also dem Jod entgegen wirkt. Es ist daher nöthig, wenn man Jod durch directe

Substitution in Verbindungen einführen will, demselben Salpetersäure, oder wo diese die Reaction beeinträchtigt, Jodsäure hinzuzufügen, wodurch die sich bildende Jodwasserstoffsäure sogleich in Jod zurückverwandelt wird:



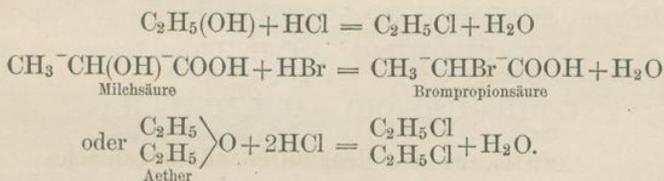
In ungesättigten Verbindungen, d. h. solchen, bei denen wenigstens zwei Kohlenstoffatome mit doppelter Bindung an einander haften, lösen die Halogene zuerst die doppelte Bindung, ehe sie substituierend wirken, sie addiren sich also zuerst zum Molecül hinzu:



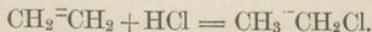
Bei Gegenwart von Wasser wirken die Halogene oxydierend (natürlich das Chlor am stärksten), indem sie das Wasser zersetzen und den Sauerstoff desselben auf die organische Verbindung wirken lassen:



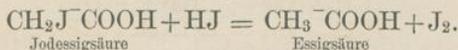
2) Chlor- und Bromwasserstoffsäure ersetzen das alkoholische Hydroxyl durch Chlor oder Brom:



In ungesättigten Verbindungen lösen sie zuweilen die doppelte Bindung:



Jodwasserstoffsäure wirkt ebenso, nur in höherer Temperatur wirkt sie rückwärts substituierend, d. h. sie führt einer substituirten Verbindung den Wasserstoff wieder zu:

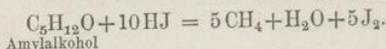
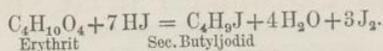
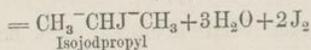
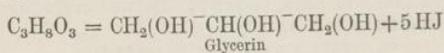


Jodessigsäure

Essigsäure

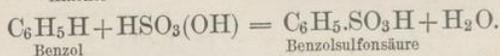
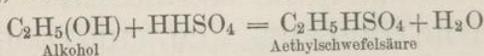
Namentlich in sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche alkoholische Hydroxyle enthalten, wirkt sie nach letzterer Richtung, sie reducirt, und bei genügend hoher Temperatur

erzeugt sie entweder den gesättigten Kohlenwasserstoff, oder sie zersprengt das Molecül in lauter Grubengasmolecüle:



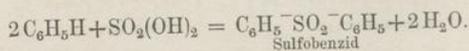
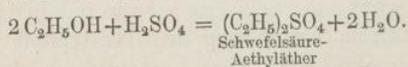
Das bei dieser Reaction entstehende freie Jod wirkt jedoch wieder schwach oxydirend, man muss deshalb das frei werdende Jod sofort zerstören. Dies geschieht einfach durch Zusatz von Phosphor. Es verbindet sich alsdann das Jod mit dem Phosphor zu Phosphorjodid, welches seinerseits durch das stets vorhandene Wasser, das sich ja zugleich bildet, zu Jodwasserstoffsäure, welche nun von Neuem wirken kann, und phosphoriger Säure zersetzt wird.

3) Schwefelsäure wirkt auf die Alkohole der Fettkörper, indem sie ein Hydroxyl gegen HSO_4 austauscht, auf die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Körper (und deren Derivate), indem sie H durch SO_3H ersetzt:

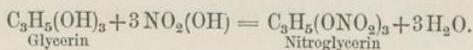
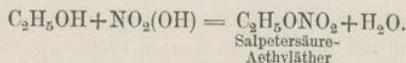


Stets entsteht Wasser, dieses wird also entweder aus dem Hydroxyl der organischen Verbindung und dem vertretbaren Wasserstoff der Schwefelsäure gebildet, oder aus dem Wasserstoff der organischen Verbindung und dem Hydroxyl der Schwefelsäure.

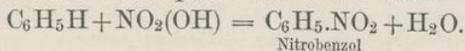
Die Schwefelsäure kann auch beide Hydroxyle der Alkohole oder zwei H der aromatischen Verbindungen austauschen:



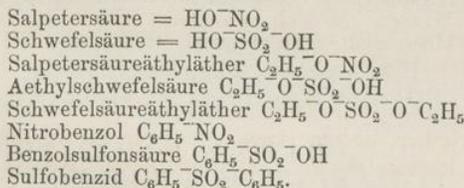
4) Salpetersäure bildet mit den Alkoholen der Fettkörper zusammengesetzte Aether:



Bei den aromatischen Körpern bildet sie Substitutionsproducte:



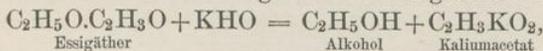
Sie wirkt also in derselben Weise wie die Schwefelsäure, nur tritt der Unterschied hier noch deutlicher hervor. Bei den Alkoholen der Fettkörper vermittelt nämlich der Sauerstoff die Bindung des SO_3 und NO_2 an den Kohlenwasserstoffrest, bei den Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe ist die Bindung direct zwischen dem Stickstoff oder dem Schwefel und dem Kohlenwasserstoffrest.



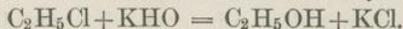
Verbindungen, in denen der Stickstoff der NO_2 -Gruppe direct am Kohlenstoff hängt, sind unter den Fettkörpern ebenfalls bekannt, und wir haben einige von ihnen im speciellen Theil beschrieben (s. S. 70 und 108). Sie entstehen in allgemeiner Reaction durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf die Halogen-derivate der Kohlenwasserstoffe.

In gleicher Weise sind Sulfonsäuren von Fettkörpern bekannt, welche durch Einwirkung von schwefligsauren Salzen auf die Halogenverbindungen entstehen (s. S. 40).

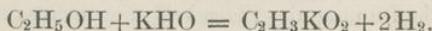
5) Kalium- und Natriumhydrat zersetzen in wässriger oder alkoholischer Lösung die zusammengesetzten Aether:



sie verwandeln Chloride, Bromide, Jodide in Hydroxylderivate:



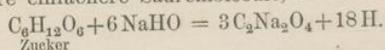
Als feste Hydrate mit organischen Körpern geschmolzen, wirken sie oxydirend, indem sie Sauerstoff für Wasserstoff substituiren und letzteren frei machen:



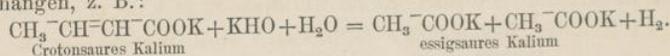
Das Kalium- und das Natriumhydrat wirken bei hoher Temperatur als sehr starke Basen nach der Richtung, dass sie Säuren erzeugen und mit diesen zu Salzen sich vereinigen. So erzeugen sie aus Aldehyden der aromatischen Reihe Säuren neben den betreffenden Alkoholen:



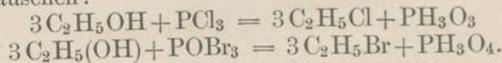
Dadurch bewirken sie häufig den Zerfall eines complicirten Molecüls in mehrere einfachere Säuremolecüle, z. B.:



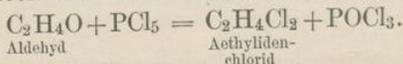
Bei denjenigen Säuren, welche von einem Kohlenwasserstoff C_nH_2^r sich ableiten, den Säuren der Oelsäurereihe, wird durch KHO und NaHO ein Sprengen des Molecüls an derjenigen Stelle bewirkt, wo zwei Kohlenstoffatome mit doppelter Bindung an einander hängen, z. B.:



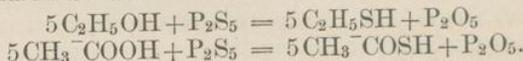
6) Phosphortrichlorid, PCl_3 , und Phosphortribromid, PBr_3 , ebenso Phosphoroxychlorid, POCl_3 , und -bromid, POBr_3 , wirken, indem sie Hydroxyl gegen Cl und Br austauschen:



Phosphorpentachlorid, PCl_5 , und -bromid, PBr_5 , können Sauerstoff selbst durch Cl_2 , Br_2 ersetzen, ausserdem wirken sie noch wie freies Chlor substituierend:

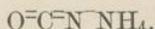


Phosphorpentasulfid ersetzt Sauerstoff in Hydroxylen durch Schwefel:



Zum Schluss wollen wir noch eine chemische Erscheinung erwähnen, welche bis jetzt noch keine genügende Erklärung gefunden hat, die Umwandlung organischer Körper in isomere durch Umlagerung der Atome. Wir haben bereits mehrfach die Bildung des Harnstoffs aus cyansaurem Ammo-

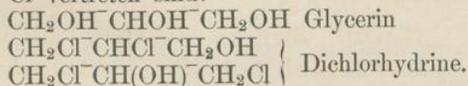
nium zu nennen Gelegenheit gehabt. Im cyansauren Ammonium ist der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff zu dem zweiwerthigen CO verbunden. Beide Affinitäten dieses CO binden zwei Valenzen des N, dessen dritte Valenz durch NH_4 gesättigt ist:



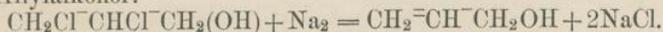
Durch Kochen mit Wasser wird die doppelte Bindung des N am C zu einer einfachen gelöst, es entsteht im ersten Augenblicke die ungesättigte Gruppe $\text{O}=\text{C}-\text{N}^-$, in welcher am C eine und am N zwei Valenzen frei sind. Die eine Valenz des C nimmt das N des NH_4 ein, giebt zwei Atome Wasserstoff an die beiden Valenzen des bereits am C haftenden N ab, und so entsteht die Verbindung $\text{O}=\text{C} \begin{matrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{matrix}$ Carbamid oder Harnstoff. Es findet also eine Wanderung der Atome im Molecüle statt.

Ein zweites Beispiel ist folgendes:

Durch Behandlung des Glycerins mit Salzsäure entstehen zwei Körper, Dichlorhydrine des Glycerins, in welchen zwei OH durch Cl vertreten sind:

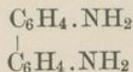


Durch Einwirkung von Natrium erhält man aus beiden Allylalkohol:



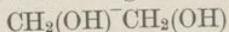
Bei dem zweiten Dichlorhydrin muss nothwendiger Weise dabei eine Wanderung des Hydroxyls vom mittleren Kohlenstoff an den Seitenkohlenstoff statthaben.

3) Das Hydrazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$, geht durch Säuren leicht in das isomere Benzidin:



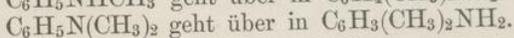
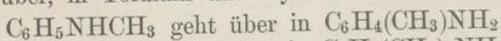
über. Auch hier hat eine Umlagerung der Atome stattgefunden, die beiden Benzolringe haben je einen Wasserstoff verloren, sich mit einander verkettet und die Bindung der beiden Stickstoffatome gelöst, indem sie die NH in NH_2 verwandelten.

4) Durch Wasserentziehung sollte das Glycol:



in Aethylenoxyd $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \rangle \text{O}$ umgewandelt werden, allein es entsteht Aldehyd, CH_3CHO . Es ist also das O mit beiden Valenzen an einen Kohlenstoff getreten und dafür ein H an dem anderen Kohlenstoff umgelagert worden.

Durch Erhitzen auf 300° gehen die secundären und tertiären Aniline (Methylanilin, Dimethylanilin) in primäre Basen über, in Toluidin und Xylidin:



Das Methyl tauscht also mit einem Benzolwasserstoff seinen Platz aus.

Endlich wird die durch nascirenden Wasserstoff aus der Mellithsäure, $\text{C}_6(\text{CO}_2\text{H})_6$, entstehende Hydromellithsäure, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO}_2\text{H})_6$, durch Erhitzen mit Salzsäure in die Isohydromellithsäure übergeführt. Auch hier kann die Isomerie nur durch die Wanderung der Atome oder Atomcomplexe von einem Kohlenstoff zum anderen erklärt werden.

So giebt es noch eine grosse Anzahl von Körpern, welche meist nur durch höhere Temperatur in andere, mit ihnen isomere Stoffe übergehen, die wir jedoch nicht mehr aufführen wollen.