

W., Wg., Ac., trocken erhitzt in $\text{Cl}_2 + \text{AuCl}$ (s. dieses) zerfallend; beim Verdunsten seiner wäss. Lös. scheidet es sich als $\text{AuCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ in gelben Nadeln ab, beim Kochen der Lös. zerfällt es teilweise in $\text{AuCl} + \text{Cl}_2$.

Aurichlorwasserstoffsäure, HAuCl_4 , gelbes Goldchlorid, scheidet sich mit 4 Mol. H_2O in gelben Krist. ab beim Verdampfen der Lös. von Gold in Königsw., oder von AuCl_3 mit überschüssiger HCl .

Aurichlorwasserstoffsäure Salze oder Chloraurate (fälschlich Aurichloride) entstehen beim Abdampfen der Lös. von Aurichlorid u. den entspr. Metallchloriden in gelben Krist., z. B. Natriumaurichlorid, $\text{NaAuCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, das Goldsalz der Photographen, aus $\text{AuCl}_3 + \text{NaCl}$.

Komplexe Aurisalze. Außer Chlorauraten kennt man komplexe Auricyanide, z. B. Kaliumauricyanid, $\text{K}(\text{AuC}_4\text{N}_4)$ u. Auriammine, z. B. Auritriamminohydroxyd $\text{Au}[\text{Au}(\text{OH})_3(\text{NH}_3)_2]$ (S. 33) u. Sulfaurite (s. unten).

d. Erkennung der Goldverbindungen.

1. Zink, Eisen, Kupfer, Silber u. wie auch viele reduz. Stoffe, z. B. FeSO_4 , As_2O_3 , SO_2 , Oxalsäure, fällen aus neutraler oder saurer Goldlös. Au als braunes, glanzloses Pulver, welches beim Reiben Metallglanz annimmt.

2. H_2S fällt aus den neutralen u. sauren kalten Lös. der Goldverb. schwarzes Aurisulfid, Au_2S_3 , nebst Aurosulfid, Au_2S , beide nur lösl. in Königsw zu AuCl_3 u. in Alkali- u. Ammoniumsulfid zu Sulfauriten u. Sulfauraten, z. B. KAuS u. KAuS_2 ; aus heißen Lös. fällt H_2S feinverteiltes Au nebst S.

3. Stannochloridlös. fällt aus Goldlös. eine purpurrote Adsorptionsverb. von Zinnhydroxyden u. kolloidem Gold, als Cassiusscher Goldpurpur zur Porzellanmalerei u. Goldrubinglasdarst. dienend.

Dritte Abteilung: Organische Chemie.

Konstitution.

Die Zahl der bekannten Verb. des Kohlenstoffs ist viel größer (etwa 190 000) als die der Verb. aller anderen Elemente zusammen (etwa 40 000), so daß man dieselben gesondert als organ. Chemie betrachtet.

Nur etwa ein Fünfzigstel dieser Verb. kommt in der Natur vor, die anderen sind synth. Produkte u. täglich werden neue dargestellt.

Die organische Chemie betrachtete früher nur die verbrennbaren Verb. des Pflanzen- u. Tierreiches, von denen man glaubte, allein der Lebensprozeß könne sie erzeugen; nachdem aber Wöhler 1828 den Harnstoff, ein Lebensprodukt, aufbauen lehrte, kam man zur Einsicht, daß für die Produkte der belebten und unbelebten Natur gleiche Gesetze gelten.

Am Aufbau org. Verb. beteiligen sich selten mehr wie 4—5 Elemente u. tausende bestehen nur aus C u. H u. heißen Kohlenwasserstoffen (= K. W.).

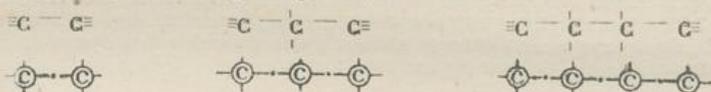
Hingegen ist die Zahl der Atome, welche die Mol. bildet, im Gegensatz zu anorg. Verb. oft sehr groß; z. B. enthält Stearin $\text{C}_{57}\text{H}_{115}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_3$, 173 Atome, das synth. erhaltene Depsid $(\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{O}_7)_7\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_{11}$ sogar 402 Atome.

Hauptursache der großen Anzahl von C-Verb. ist die Eigenschaft der C-Atome, im Gegensatz zu den Atomen anderer Elemente, sich miteinander in fast unbegrenzter Anzahl verketten zu können. Diese Verb. sind fast alle beständig, während die wenigen anorg. Verb. mit einer größeren Zahl gleicher Atome in der Mol. unbeständig sind (s. Cl_2O_4 , $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_8$ usw.).

Weitere Ursachen sind die Fähigkeiten der C-Atome, sich sowohl mit einer als auch mit mehreren ihrer vier Wertigkeiten aneinanderketten zu können u. so Mol. mit offenen oder geschlossenen Ketten von C-Atomen zu bilden; dazu kommt noch die Fähigkeit der C-Atome durch versch. Anordnung in der Mol. usw. isomere Verb. zu bilden (S. 232).

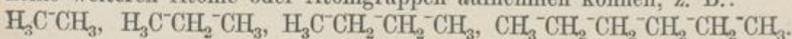
Kohlenstoff tritt in seinen Verb. mit vier Wertigkeiten auf, ausgenommen im Kohlenoxyd, C^oO, in der Knallsäure, C^oN^oOH, in den Isonitrilen, z. B. in C₆H₅⁻N⁺C, u. im Triphenylmethyl C⁺(C₆H₅)₃; seine vier Wertigkeiten verhalten sich in allen seinen Verb. vollkommen gleichartig.

Verbinden sich mehrere vierwertige C-Atome, so ist der einfachste Fall der, daß eine Wertigkeit des einen C-Atoms eine solche des anderen C-Atoms sättigt; vereinigen sich auf diese Weise zwei C-Atome, so werden von den acht Wertigkeiten zwei zur gegenseitigen Bindung der C-Atome nötig, vereinigen sich drei C-Atome, so werden von den zwölf Wertigkeiten vier zur gegenseitigen Bindung nötig, treten vier C-Atome in Verb., so werden von den sechzehn Wertigkeiten sechs zur gegenseitigen Bindung nötig usw., z. B.

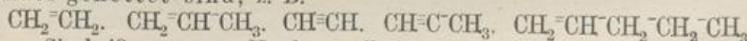


Jedes in eine aus C-Atomen bestehende Kette weiter eintretende C-Atom behält also nur zwei freie Wertigkeiten, an welche sich andere Atome oder Atomgruppen nach ihrer Wertigkeit anlagern können.

Solche C-Verb., welche nur mit je einer Wertigkeit gegenseitig verkettete C-Atome enthalten, heißen gesättigte, da sie keine weiteren Atome oder Atomgruppen aufnehmen können, z. B.:



Ferner kennt man unges. Verb., d.h. solche, welche mehrere C-Atome enthalten, die mit mehr als einer Wertigkeit aneinander gekettet sind, z. B.



Sie heißen unges. Verb., weil sie noch so viele andere Atome oder Atomgruppen binden können, bis die mehrfache Bindung der C-Atome wieder in eine einfache übergegangen ist; z. B. geht CH₂⁼CH₂ wieder in CH₃⁻CH₃ über.

Eine derartige Verkettung von C-Atomen durch mehrere Wertigkeiten bewirkt nicht eine festere, gegenseitige Bindung der C-Atome; solche Verb. lassen sich sogar leichter spalten als Verb., die C-Atome in einfacher Bindung enthalten.

Außer solchen unges. C-Verb. kennt man aber noch andere unges. Verb., die sich insofern abweichend verhalten, als sich an sie keine weiteren Atome oder nicht so viele Atome usw. anlagern können, daß das Endprodukt einer ges. Verb. mit gleichvielen C-Atomen entspricht; z. B. geht Benzol, C₆H₆ nur in C₆H₈, C₆H₁₀, C₆H₁₂, nicht aber in die vollkommen gesätt. Verb. C₆H₁₄ über.

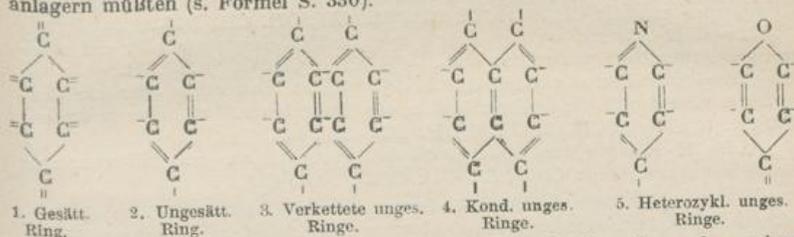
Bei derartigen unges. Verb. nimmt man zur Erklärung ihres Verhaltens an, daß die C-Atome in der Mol. nicht eine offene, sondern eine ringförmig geschlossene Kette (einen

Kohlenstoffring) bilden, d. h. daß das Anfangsglied u. Endglied der C-Kette miteinander verbunden sind (Kekules Benzolringtheorie).

Für solche unges. C-Verb., welche keine weitere Anlagerung gestatten, nimmt man an, daß im Gegensatz zu den ihnen isomeren unges. Verb. C_3H_6 , C_4H_8 , C_6H_{12} usw., die C-Atome im Ring nur mit je einer Wertigkeit verbunden sind (Fig. 1).

Für solche unges. C-Verb., welche noch eine beschränkte Anlagerung gestatten, nimmt man an, daß die C-Atome im Ring zum Teil mit mehreren Wertigkeiten verbunden sind, so daß nur bis zur Lös. aller mehrfachen Bindungen zu einfachen noch Additionen erfolgen können.

Z. B. werden sich in Fig. 2 an den 6 Ring-C-Atomen nur sechs einwert. u. nach Lösung aller Doppelbind. in Fig. 1 nur zwölf einwert. Atome usw. anlagern, während an einer offenen Kette mit sechs C-Atomen sich 14 einwert. Atome usw. anlagern müßten (s. Formel S. 330).



Ferner kennt man C-reichere unges. Verb., die noch weniger andere einwert. Atome anlagern, wie die vorerwähnten; so z. B. $C_{10}H_8$ u. $C_{14}H_{10}$, welche nur in $C_{10}H_{18}$ u. $C_{14}H_{24}$ überführbar sind, während die entspr. offenen C-Ketten die ges. Verb. $C_{10}H_{22}$ u. $C_{14}H_{30}$ bilden können.

In solchen Verb. nimmt man zwei u. mehr C-Ringe an, die direkt (s. Fig. 3) oder durch nicht zum Ringe gehörende C-Atome oder durch andere Atome miteinander verkettet sind oder sog. kondensierte Ringe haben, d. h. C-Ringe, mit mehreren gemeinsamen C-Atomen (s. Figur 4).

An der Bildung von offenen C-Ketten u. von C-Ringen können sich auch andere Atome beteiligen, z. B. $H_3C^+O^-CH_2^-CH_2^-$.

Verb., welche in ihrer offenen Kette nur C-Atome enthalten, heißen homo- oder isokatenische, solche welche darin noch andere Atome enthalten, heißen heterokatenische; Verb., welche in einer geschlossenen Kette (in einem Atomring) nur C-Atome enthalten, heißen homo- oder isozyklische, solche welche im Atomring noch andere Atome enthalten, heißen heterozyklische (s. oben, Figur 5). Für iso- u. heterozykl. Verb. sind zusammen über 300 versch. Ringsysteme möglich.

Alle Reihen gleichkonstit. org. Verb., deren einzelne Glieder stets um ein CH_2 zunehmen, heißen homologe; z. B. C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} oder CH_2O_2 , $C_2H_4O_2$, $C_3H_6O_2$, $C_4H_8O_2$.

Die einzelnen Verb. einer homologen Reihe zeigen analoge chem. Eigensch., so daß das Studium einer einzigen Verb. einer Reihe fast stets zur Kenntnis der allgem. chem. Eigensch. aller anderen Verb. der Reihe genügt u. die Eigensch. eines fehlenden Gliedes einer Reihe sich aus denen der benachbarten Glieder genau vorhersagen lassen.

Die Einteilung der org. Verb. nach ihrer Konstit. in aliphatische Verb. (umfassend die iso- u. heterokatenischen Verb.), isozyklische u. hetero-

zyklische Verb. u. die weitere Einteilung dieser Gruppen in homologe Reihen ermöglicht eine übersichtliche Einteilung der enormen Anzahl von org. Verb.

Substitution.

Werden in einer org. Verb. Atome oder Atomgruppen durch andere von entspr. Wertigkeit ersetzt (substituiert), so erhält man die Substitutionsprodukte (Derivate oder Abkömmlinge) der betr. Verb.; z. B. lassen sich in jedem K. W. ein oder mehrere, ja oft selbst alle H-Atome ersetzen u. es bildet so jeder K. W. den Ausgangspunkt für eine Reihe von Verb., welche alle dieselbe Anzahl von C-Atomen enthalten (s. Äquivalenz der Atome S. 28).

Z. B. lassen sich folgende Substitutionen im Methan, CH_4 , vornehmen:

Ein H-Atom wird durch ein anderes einwertiges Atom oder eine einw. Atomgruppe ersetzt: CH_4 , $\text{CH}_3\text{-Cl}$, $\text{CH}_3\text{-Na}$, $\text{CH}_3\text{-OH}$, $\text{CH}_3\text{-NH}_2$.

Zwei H-Atome werden durch zwei andere einwertige oder ein zweiwertiges Atom usw. vertreten: CH_4 , $\text{CH}_2\text{-Cl}_2$, $\text{CH}_2\text{-O}$, $\text{CH}_2\text{-NH}$.

Drei H-Atome werden durch drei andere einwertige oder ein dreiwertiges, oder durch ein zweiwertiges u. ein einwertiges Atom usw. vertreten: H-C-Cl_3 , H-C=N , O=CH-Cl , O=CH-OH , HN=CH-OH .

Alle H-Atome werden durch die entspr. Anzahl ein- oder höherwertiger Atome usw. vertreten: C=Cl_4 , $\text{Cl}_2\text{-C=O}$, Cl-C=N , HO-C=N .

Werden H-Atome durch ein- oder zwei- oder dreiwert. C-Gruppen fortlaufend substituiert, so gelangt man zu immer C-reicheren ges. oder unges. Verb., z. B. von CH_4 zu $\text{CH}_3\text{-CH}_2$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, CH=CH , u. von diesen zu $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$, $\text{CH}\equiv\text{C-CH}_3$ usw., in welchen Verb. immer wieder gleiche oder ähnliche Substit. erfolgen können.

Man kann also alle org. Verb. von entspr. K. W. mit gleichviel C-Atomen u. gleicher Konstit. ableiten u. daher die org. Chemie auch als die Chemie der K. W. u. ihrer Derivate betrachten.

Isomerie u. Tautomerie.

Die Anzahl der C-Verb. wird namentlich erhöht durch das Auftreten isomerer Verb., d. h. von Verb., welche bei gleicher Qualität u. Quantität Zusammensetzung ganz versch. Eigensch. besitzen.

Die Strukturtheorie gestattet alle möglichen Atomverkettungen (Isomerien) festzustellen, wobei allerdings die Schwierigkeit der Berechnung mit der Anzahl u. der Verschiedenheit der Atome in der Molekel wächst.

Isomerie im engeren Sinne (S. 30) wird bedingt durch versch. Anordnung der Atome in der Molekel bei gleicher Molekulargröße; z. B. sind isomer $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ (Methyläther) u. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (Äthylalkohol).

Polymerie (S. 31) wird bedingt durch versch. Molekulargröße; z. B. sind polymer CH_2O (Formaldehyd), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (Essigsäure), $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ (Milchsäure), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Traubenzucker).

Für manche C-Verb. lassen sich mehr Strukturformeln aufstellen, als Isomere dargestellt werden konnten; dies beruht entweder auf der Schwierigkeit der Darst., bzw. Trennung der zahlreichen Isomeren oder auf der Unbeständigkeit dieser Isomeren (s. Tautomerie).

Andererseits sind von vielen C-Verb. mehr Isomere bekannt als die Strukturtheorie voraussieht, welche Erscheinung durch die zur Stereochemie erweiterte Strukturtheorie erklärt wird (S. 333).

Tautomerie (tauto dasselbe) oder Desmotropie (desmos Bindung)

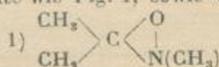
auch Pseudomerie (pseudos falsch) heißt die Erscheinung, daß eine Verb. zwei Reihen beständiger isomerer Derivate bilden kann, ohne daß sie selbst in zwei beständigen Isomeren bekannt ist; man kann also für eine solche Verb. zwei versch. Strukturformeln annehmen, z. B. für Blausäure $N\equiv C^+H$ u. $C^+N\equiv H$, da sie Derivate wie $N\equiv C^+CH_3$ u. $C^+N\equiv CH_3$ bildet; die Annahme, daß solche Verb. in einer beständigen u. einer isomeren unbeständigen Form (Pseudof orm) existieren, ist vielfach bewiesen (s. Betaketonsäureester).

Oft kann man in der flüss. oder gelösten Verb. die Anwesenheit beider Isomeren durch Reaktionen nachweisen; diese ist darauf zurückzuführen, daß beim Lösen der betr. Verb. eine umkehrbare Reaktion stattfindet, z. B. $N\equiv C^+H \rightleftharpoons C^+N\equiv H$, die schließlich zu einem Gleichgewichtszustand führt; solche Gemenge heißen allelotrope (allelon gegenseitig).

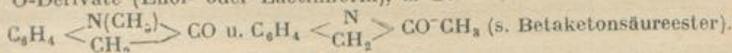
Neuerdings gelingt es immer mehr aus Lös. beide Isomere zu isolieren u. eigentlich heißt nur die besondere Art von Tautomerie, welche durch den leichten Übergang der Isomeren ineinander ausgezeichnet ist, Desmotropie.

Für Acetylessigsäure kann man die Struktur $CH_3^+CO^+CH_2^-COOH$ u. $CH_3^+C(OH)^-CH^+COOH$ annehmen, denn sie bildet C-Derivate (Ketoderivate) wie $CH_3^+CO^+CH(CH_3^-CO^+)COOH$ u. O-Derivate (Enolderivate), wie $CH_3^+C^-(O^+CO^+CH_3^-)CH^+COOH$.

Für Oxime kann man zwei Strukturen annehmen; z. B. bildet Acetoxim N-Derivate wie Fig. 1, sowie O-Derivate wie Fig. 2.



Für innere Anhydride der Aminosäuren kann man zwei Strukturen annehmen; z. B. bildet Oxindol N-Derivate (Keto- oder Lactamform) u. O-Derivate (Enol- oder Lactimform), z. B.



Weitere Tautomerien s. Aminosäuren, Cyansäure, Isatin, Pyrazol-, Triazol-, Tetrazolderivate, Pseudosäuren u. Pseudobasen.

Stereoisomerie.

Manche isomere Verb. stimmen chem. ganz oder fast ganz überein, zeigen hingegen im physik. Verhalten gewisse Verschiedenheiten.

Die eine Art dieser Isomerie läßt sich auf versch. Gruppierung der Mol. selbst zurückführen, da sie nur bei krist. Verb. auftritt u. im flüss. oder gelösten Zustande der betr. Verb., also bei Verschiebung der Mol., verschwindet (physik. Isomerie, s. S. 57).

Hierher gehört das Kristallisieren einer Verb. in versch. Kristallformen (s. Polymorphie) u. die Eigensch. gewisser Verb., nur im festen Zustande das polar. Licht abzulenken (S. 93); solche opt. akt. Verb., z. B. Bergkristall, Zinnober, Salze der Chlor-, Brom- u. Überjodsäure treten in ihrer Drehungsart entspr. enantiomorphen Kristallen auf (S. 57).

Die andere Art dieser Isomerie muß auf versch. Anordnung der Atome in der Mol. beruhen, da sie auch bei geschmolzenen oder gelösten Verb., also bei einer Verschiebbarkeit der Mol. auftritt; so z. B. die Eigensch. gewisser isomerer Verb. den polar. Lichtstrahl nach rechts oder nach links abzulenken (optische Isomerie), ferner die Fähigkeit gewisser optisch inaktiver unges., isomerer Verb., in allen ihren physik. u. nur in einigen chem. Eigensch. verschieden zu sein (geometrische Isomerie).

Diese Isomerie läßt sich durch Konstitutionsformeln (S. 30) nicht

erklären, da sich bei der Schreibweise der Formeln in einer Ebene keine Verschiedenheit der Struktur ergibt, während diese erfolgt, sobald man eine die Körperlichkeit der Mol. ausdrückende, d. h. dreidimensionale Anordnung der Wertigkeiten der C-Atome in der Mol. annimmt.

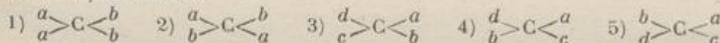
Verb., deren Isomerie sich nur durch die Annahme einer versch. räumlichen (sterischen) Lage der Atome in der Mol. ausdrücken läßt, heißen „stereoisomere Verb.“ u. diese Isomerie „Stereoisomerie oder Raumisomerie“ u. die betr. Formeln „stereochemische Formeln oder Raumformeln“. Die Lehre von der Raumchemie oder Stereochemie betrachtet statt der „Konstitution oder Struktur“ die „Konfiguration“ der Moleküle.

Die Konfiguration mancher Verb. ist oft so labil (S. 54), daß schon Änderungen der Temp., der Lösungsmittel oder der Konz. der Lös. gewisse physik. Eigensch. der betr. Verb. ändern, z. B. tritt Apfelsäure je nach diesen Änderungen versch. optisch aktiv oder inaktiv auf (S. 339,4).

Konfiguration der Mol. kommt außer zur Erklärung best. Isomeren der C-Verb. auch in Betracht bei einigen anorg. u. org. Verb. des Stickstoffs, org. Verb. des Schwefels, Selen, Zinns u. den komplexen Verb. (S. 33.)

Darst., Trennung u. Umwandl. stereoisomerer C-Verb. s. S. 339.

Die übliche Schreibart der Strukturformeln in einer Ebene widerspricht schon bei einigen einfachen Verb. den Tatsachen; z. B. wären von jeder Verb. der Formel $C a_2 b_2$ u. $C a_2 b c$ (wobei a, b, c, einwert. versch. Gruppen*) bedeuten), bei Annahme der Lagerung der vier Valenzen des C-Atoms in einer Ebene, bereits 2 Strukturisomere möglich (Formel 1 u. 2), indem nämlich a, a, einmal benachbart, einmal aber durch b, bzw. c, getrennt sein können, während tatsächlich nur eine solche Verb., z. B. nur ein Dichlormethan, CH_2Cl_2 , u. nur ein Chlorbrommethan, CH_2ClBr , bekannt ist; ferner müßten von jeder Verb. der Formel $C a b c d$ 3 Strukturisomere (Formel 3, 4, 5) auftreten, während tatsächlich nur 2 Strukturisomere bekannt sind, z. B. nur zwei Chlorbromjodmethane, $CHClBrJ$.



Bei Annahme einer räumlichen Gestalt. der Mol. der C-Verb. verschwinden solche Widersprüche u. es lassen sich für alle opt. u. geometrischen Isomeren Formeln aufstellen.

Diese Theorie von Le Bel u. van't Hoff beruht auf der Annahme, daß die vier gleichartigen Valenzen jedes C-Atoms in dem umgebenden Raume derartig gleichartig verteilt sind, daß die Richtung jeder einzelnen Valenz mit der Richtung jeder anderen den gleichen Winkel bildet, d. h. daß man sich das C-Atom derart in der Mitte eines Tetraeders schwebend denkt, daß seine vier Valenzen nach den vier Ecken des Tetraeders gerichtet sind (s. S. 335 Fig. 1).

1. Stereoisomeren bei gesätt. C-Verb. mit einem asym. C-Atom.

Werden in der Mol. einer Verb. $C a a a a$ allmählich drei der Gruppen a durch ungleichartige ersetzt, so ergibt sich folgendes:

Treten an Stelle von zwei Gruppen a zwei gleiche Gruppen b oder zwei versch. Gruppen b c, so ist nur eine Konfiguration denkbar, da beide Te-

*) „Gruppe“ bedeutet in diesem Kapitel stets „Atom oder Atomgruppe“.

traeder stets durch irgendeine Drehung gleichartig werden, so daß es gleich ist, an welcher Ecke des Tetraeders die Substitution stattfindet (s. Fig. 2 u. 3).

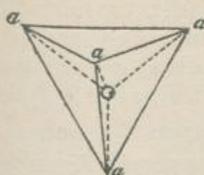


Fig. 1.

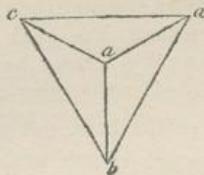


Fig. 2.

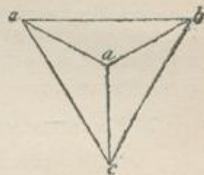


Fig. 3.

Es kann also ein disubstituiertes Methan, wie CH_2Cl_2 oder CH_2ClBr , der Erfahrung entsprechend, keine Isomeren bilden (S. 334).

Treten an Stelle von drei Gruppen *a* drei unter sich versch. Gruppen *b*, *c*, *d*, so entsteht ein asymmetrisches C-Atom, d. h. ein mit vier versch. Gruppen verbundenes C-Atom (S. 93). Von demselben leiten sich zwei versch. Konfigurationsformeln ab, je nachdem das in Fig. 2 u. 3 rechts- oder linksstehende *a* durch *d* substituiert wird, denn beide Formeln sind in keiner Lage zur Deckung zu bringen. Es sind also nur zwei Isomere *Cabcd* (z. B. CHClBrJ), nicht aber wie die Strukturtheorie annehmen läßt drei Isomere möglich (S. 334).

Solche Verb. können, da sie ein asym. C-Atom*) besitzen, den polarisierten Lichtstrahl ablenken, d. h. optisch aktiv sein, u. zwar je nach Anordnung der Gruppen in zwei Arten; verursacht z. B. die Anordnung in Fig. 4 Linksdrehung, so wird die entgegengesetzte Anordnung in Fig. 5 Rechtsdrehung bewirken.

Denkt man sich nämlich an der Bindestelle der Gruppe *a* stehend, so muß man sich, um von *b* über *c* nach *d* zu gelangen, auf dem durch die drei entspr. Bindestellen gelegten Kreise einmal in Uhrzeigerichtung (Fig. 4), das andere Mal aber entgegengesetzt bewegen (Fig. 5).

Neben der linksdrehenden oder l-Modif. u. der rechtsdrehenden oder d-Modif. tritt noch eine inaktive oder r-Modif. auf, welche durch Zusammentritt gleichvieler Mol. der beiden optisch aktiven Isomeren entsteht, wieder in diese spaltbar ist u. keine enantiomorphen Krist. bildet. (Ableitung der Buchstaben d-, l-, r-, s. S. 336).

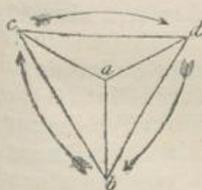


Fig. 4.

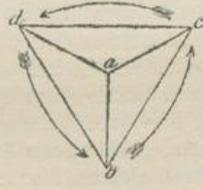
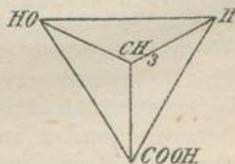


Fig. 5.



a-Milchsäure.

Milchsäure von der Strukturformel $\text{CH}_3\text{HC(OH)COOH}$ ist in den vorstehenden drei Stereoisomeren bekannt, bei denen der versch. Aufbau der Mol. der beiden opt. aktiven Isomeren durch Vertauschung der Stellung von H u. OH in vorstehender Konfigurationsformel zum Ausdruck gelangt.

*) Asym. C-Atome sind stets durch fetten oder kursiven Druck hervorgehoben.

Asymmetrische Konfigurationsformeln wie Fig. 4 u. 5, Fig. 9 u. 10, verhalten sich zueinander wie Gegenstand u. Spiegelbild, u. die entspr. beiden opt. akt. Modif. treten auch in zwei Kristallformen auf, die sich wie Bild- u. Spiegelbild verhalten u. enantiomorphe Krist. heißen (s. diese), weshalb man diese Stereoisomerie auch optische oder Spiegelbildisomerie nennt.

2. Stereoisomerien bei gesätt. Verb. mit mehreren asym. C-Atomen.

Solche Verb. können außer optisch, auch in anderen physik. Eigensch., mitunter sogar in geringem Grade chem. verschieden sein; sind die Stereoisomeren keine opt. Antipoden, so haben sie versch. chem. u. physik. Eigensch., z. B. *d*-Weinsäure u. *i*-Weinsäure, *d*-Glukose u. *d*-Galaktose.

Um bei dieser Konfiguration in jedem Falle die Anzahl der möglichen Isomeren zu bestimmen, muß angenommen werden, daß die an ihren Endpunkten verbundenen Tetraeder sich fortwährend um die ihnen gemeinsame Achse in der gleichen oder entgegengesetzten Richtung drehen (rotieren), eine Annahme, welche den Anschauungen, daß eine Bewegung der Atome in der Mol. vorhanden sei, entspricht.

Z. B. müßten in einer Mol. mit zwei C-Atomen auch ohne Asymmetrie derselben, z. B. für $C_2 a_4 b_2$, drei Isomere möglich sein (Fig. 6, 7, 8), was aber der Erfahrung widerspricht; nimmt man aber an, daß die beiden C-Tetraeder um ihre Achse drehbar sind, so lassen sich die Konfigurationen Fig. 7 u. 8 durch Drehung in gleiche Lage bringen u. es sind nur zwei Isomeren möglich (Fig. 6 u. 7), was auch der Fall ist.

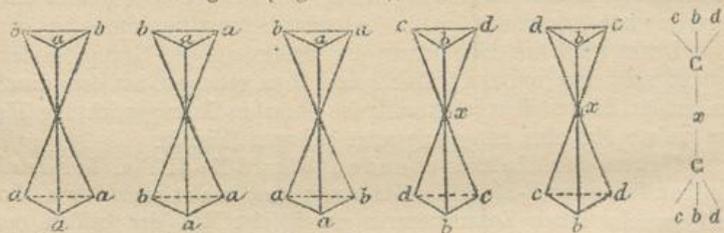


Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9. Fig. 10. Fig. 11.

Sind in der Mol. einer Verb. 2 asym. C-Atome u. die mit jedem derselben verbundenen versch. Gruppen gleicher Art (eine sog. sym. oder gleichwertige Mol. bildend), z. B. $dcbC^cC^cbcd$, wie in der Weinsäure, $HOOC(HO)HC^cCH(OH)^cbCOOH$, so gibt es außer der *d*-Modif. (von dextrogyr rechtsdrehend) u. der *l*-Modif. (von laevogyr linksdrehend, Fig. 9 u. 10) u. der aus ihrer Vereinigung hervorgehenden, inaktiven, spaltbaren Modif. (der *r*- oder Racemform) noch eine inakt. nicht spaltbare Modif. (die *i*- oder Mesoform).

Die inaktive, nichtspaltbare Modif. entsteht dadurch, daß in der Mol. die Stellung der Gruppen an dem einen C-Atom eine rechtsdrehende, an dem anderen C-Atom eine linksdrehende ist, wodurch die Drehung des Lichtstrahls, die das eine asym. C-Atom bewirkt, durch die gleichgroße, aber entgegengesetzte Wirkung des anderen asym. C-Atoms aufgehoben wird.

So ist z. B. in Fig. 11 von *x* aus betrachtet die Reihenfolge von *b, c, d* im oberen Tetraeder eine linksdrehende, im unteren Tetraeder eine rechtsdrehende; Fig. 11 zeigt zugleich die vereinfachte Schreibart für Konfigurationsformeln.

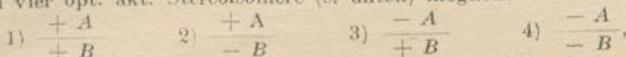
Sind in einer sym. Mol. die asym. C-Atome durch C-Atome getrennt, an denen die beiden vorhandenen Gruppen gleichartig sind, so treten ebenfalls die vorerwähnten vier Stereoisomeren auf, z. B. bei der Dimethylbrenzweinsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ (s. die mittlere Gruppe HCH).

Sind aber in einer sym. Mol. die asym. C-Atome durch C-Atome getrennt, an denen die beiden vorhandenen Gruppen ungleichartig sind, so verhalten sich auch diese C-Atome wie asym. C-Atome u. heißen daher pseudo-asym. C-Atome (s. unten die mittleren Gruppen HC(OH) im Pentil).

Sind in einer Mol. 3 asym. C-Atome, u. die versch. Gruppen an denselben gleicher Art, wie im Pentil $\text{HO} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, so gibt es außer den zwei opt. akt. Modif. u. deren Razemform noch zwei opt. inakt. nichtspaltbare Modif.

Sind in einer Mol. 4 asym. C-Atome vorhanden (u. die Gruppen an denselben gleicher Art), so sind je 4 entgegengesetzt optisch aktive Modif. u. deren 4 Razemformen, sowie 2 inakt., nichtspaltbare Modif., also im ganzen 14 Stereoisomere möglich, z. B. im Hexit $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

Sind in einer Mol. 2 asym. C-Atome u. die Gruppen an denselben ganz oder teilweise verschieden, so entsteht eine asym. oder ungleichwertige Mol., wie in den Tetrosen $\text{OHC} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, u. sind vier opt. akt. Stereoisomere (s. unten) möglich:



wobei A u. B die beiden Tetraeder u. + die Anordnung der Atome in rechtsdrehender Stellung, — die in linksdrehender Stellung bezeichnen.

Alle Stereoisomeren mit asym. Mol. sind opt. aktiv, da bei Gegenwart versch. Gruppen an den asym. C-Atomen eine etwaige entgegengesetzte Anordnung der Gruppen die Drehung des Lichtstrahls in der Mol. nicht vollkommen aufheben kann.

Hingegen können sich die entgegengesetzt opt. akt. Modif. zu inakt. spaltbaren Modif. vereinigen, z. B. 1 u. 4 oder 2 u. 3, nicht aber 1 u. 2 oder 2 u. 4.

Sind in einer asym. Mol. 3 asym. C-Atome enthalten, so sind 8 Stereoisomere möglich, z. B. für Aldopentosen, $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_3 \cdot \text{CHO}$.

Sind in einer asym. Mol. 4 asym. C-Atome vorhanden, so sind 16 Stereoisomere möglich, z. B. für Aldoheptosen, $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_4 \cdot \text{CHO}$.

Für jede Verb. mit n asym. C-Atomen in einer asym. Mol. gibt es 2^n Stereoisomere, also z. B. bei 4 asym. C-Atomen $2^4 = 16$.

3. Stereoisomerien bei unges. C-Verbindungen.

In Verb. mit zwei Valenzen verketteten C-Atomen sind die diesen C-Atomen entspr. Tetraeder mit zwei Eckpunkten, also mit einer Kante, aneinander gebunden und daher keine Drehung der beiden Tetraeder um eine gemeinsame Achse möglich (S. 336).

Es ist also auch hier rechts u. links versch., wenn auch anders wie bei mit nur einer Valenz verketteten asym. C-Atomen, u. es ergibt sich, daß wenn an die vier Valenzen des Doppeltetraeders je zwei unter sich gleiche Gruppen gebunden sind, bereits die Möglichkeit von je zwei Stereoisomeren, welche in fast allen physik. u. auch gewissen chem. Eigensch. versch. sind.

Diese Stereoisomerie beruht also hier auf der Nah- oder Fernstellung zweier Gruppen, weshalb sie geometrische Isomerie oder Cis-Trans-Isomerie heißt.

Da hier die an beide C-Atome gebundenen Gruppen in einer Ebene liegen, so ist eine schraubenförmige Anordnung derselben, welche die optische Aktivität bewirkt (s. Lichtdrehung), auch bei etwaiger Asym. der C-Atome nicht möglich.

Der Malein- u. Fumarsäure muß nach der Strukturtheorie die gleiche Formel $\text{HOOC}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ beigelegt werden; bei räumlicher Auffassung erscheint ein versch. Aufbau selbstverständlich, wenn man in der einen Säure die sog. plansymmetrische oder Cis-Form (Fig. 12), in der anderen Säure die sog. axialsymmetrische oder Trans-Form (Fig. 13) annimmt.

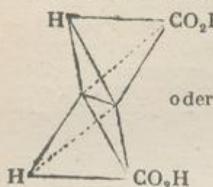


Fig. 12. Maleinsäure.

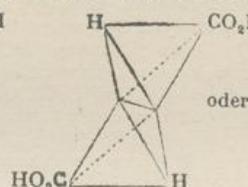
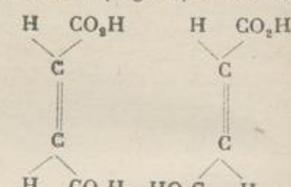


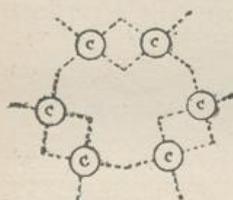
Fig. 13. Fumarsäure.



14. Vereinfachte Schreibart.

4. Stereoisomerien bei Verbindungen mit C-Ringen usw.

Bei Verb. mit C-Ringen, welche die C-Atome abwechselnd in je einer einfachen u. einer Doppelbindung enthalten (s. Figur 16), müssen die an die freie Valenz jedes C-Tetraeders gebundenen Gruppen wie bei den unges. C-Verb. in einer Ebene liegen, so daß optische Aktivität hier nicht auftreten kann, aber auch geometrische Isomerie der unges. Verb. ist ausgeschlossen, da jedes C-Atom nur eine Gruppe binden kann.



15. Benzolringfigur.

Findet an den Ring-C-Atomen eine teilweise oder ganze Aufhebung der Doppelbindungen statt, so können die beiden freien Valenzen der betr. C-Atome in je einer parallelen Ebene oberhalb u. unterhalb der von den Ringatomen gebildeten Ebene liegen u. es wird dann, je nachdem sich die gleichen Gruppen an den beiden Valenzen auf der einen Seite oder auf versch. Seiten der Ringebene befinden, eine geometrische Cis- u. Transisomerie auftreten können (s. oben).

Im Gegensatz zu Verb. mit offener C-Kette kann aber hier neben geometrischer Isomerie auch optische Isomerie auftreten, da die einfach gebundenen C-Atome des Rings mit C-Seitenketten asymmetrisch werden können.

Die Stereochemie läßt ferner über die versch. Neigung der C-Atome zur Ringbildung durch die Baeyersche Spannungstheorie Schlüsse ziehen; die Annahme der Verteilung der Wertigkeiten eines C-Atoms in der Richtung der vier Ecken eines Tetraeders bedingt, daß die sich bindenden C-Atome keine gerade Linie bilden, sondern sich mit wachsender Anzahl immer mehr der Ringform nähern, die bei 5–7 C-Atomen erreicht wird (s. Fig. 15). Bilden weniger wie 5 C-Atome einen Ring, so wird mit Abnahme der C-Atome der Winkel, welchen die Valenzen miteinander bilden, immer kleiner u. dementspr. die Spannung der C-Atome in der Mol. immer größer, so daß dementspr. mit Abnahme der C-Atome im Ring derselbe immer unbeständiger wird.

Verb. mit einem dreiwert. ges. asym. N-Atom treten nicht opt. aktiv auf, folglich liegen hier die Valenzen des N-Atoms in einer Ebene (S. 334).

Hingegen treten Stereoisomerien auf bei Verb. mit einem asym. fünf-wertigen N-Atom, z. B. bei $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{OH})$, sowie bei Isodiazo-verb. u. Oximen mit versch. Atomgruppen, in welchen ein dreiwert. N-Atom mit zwei Valenzen an ein C-Atom oder an ein anderes dreiwert. N-Atom gebunden ist; letztere Stereoisomerien lassen sich wie die der Verb. mit Doppelbindung der C-Atome nur durch versch. gegenseitige Lage der gebundenen Gruppen erklären, sind also geometrische.

Man denkt sich in letzteren Verb. die drei N-Valenzen nach drei Ecken eines Tetraeders gerichtet, so daß das N-Atom selbst an der vierten Ecke steht, u. unterscheidet solche Isomerien als Syn- u. Antiformen.

Die Elemente S, Se, Si, Sn können mit 4 versch. org. Atomgruppen ebenfalls asym. Mol. bilden, welche optisch aktiv sind (S. 93).

Gewisse isomere anorg. komplexe Verb. ohne asym. Atome lassen sich ebenfalls nur als Stereoisomere auffassen, in denen die sechs Valenzen eines Zentralatoms die Richtung der Ecken eines Oktaeders haben (S. 33).

Auch opt. akt. isomere zykl. Verb. ohne asym. C-Atome sind bekannt; hier kommt diese Isomerie durch den asym. Bau der ganzen Mol. zustande.

5. Darst., Trennung, Umwandlung stereoisom. C-Verb.

Opt. akt. C-Verb. erhält man nur aus Naturprodukten oder aus anderen bereits opt. akt. Verb.; synth. aus inakt. Verb. hergestellte Verb. mit asym. C-Atomen sind stets opt. inaktiv, aber meist in die beiden akt. Modif. zerlegbar.

Da aber die beiden akt. Modif. in ihren physik. u. chem. Eigensch. fast vollkommen übereinstimmen, so müssen zur Spaltung der razem. Modif. in ihre Komponenten besondere Methoden dienen.

Die Zerlegung opt. inakt. spaltbarer Modif. erfolgt:

1. Mit gewissen Schimmel- u. Spaltpilzen, welche die eine Modif. aufbrauchen, die andere zurücklassen; bei Anw. versch. Pilze kann man so die d- oder l-Modif. erhalten.

2. Durch Zusatz von (namentlich opt. akt.) Säuren oder Basen, die mit den zu spaltenden Basen oder Säuren Salze von versch. Löslichkeit bilden; z. B. wird inakt. synth. Coniin durch d-Weinsäure in d- u. l-weinsaur. Coniin gespalten, die man durch frakt. Krist. trennen kann.

3. Zuweilen gelingt Zerlegung durch best. Enzyme oder durch frakt. Krist. bei best. Temp., bzw. unter Zusatz einer Spur der entspr. d- oder l-Modif. (S. 75).

4. Sind razem. Modif. keine Verb. der beiden akt. Modif. (nach Art der Doppelsalze, S. 32), sondern Gemenge derselben (sog. Konglomerate), so lassen sie sich, infolge ihrer Enantiomorphie (S. 336), durch Ausschüren trennen u. razem. Verb. lassen sich zuweilen in Verb. überführen, welche unterhalb best. Temp. in den beiden akt. Modif. u. dementspr. in den beiden enantiotropen Kristallformen auftreten (s. Weinsäure).

Die Trennung inakt. Modif. von opt. akt. Modif., sowie die Trennung geometrisch isomerer Verb. ist häufig mit chem. oder physik. Methoden durchführbar (s. Milchsäure, Weinsäure u. S. 337₃).

Die Umwandlung vieler opt. akt. Verb. in ihre entgegengesetzt opt. akt. Modif. gelingt durch Substitution, wobei man über Zwischenverb. zu einer Endverb. von derselben Zusammensetzung, wie sie die Anfangsverb. hatte, gelangt, deren opt. Aktivität aber jetzt entgegengesetzt ist (Waldensche Umlagerungen, S. 350); auch Säuren oder Basen können mitunter die Umwandlung bewirken.

Die Umwandlung opt. akt. Modif. in ihre spaltbare inakt. Modif. erfolgt durch Mischen der Lös. der beiden opt. akt. Modif. u. Abdampfen zur Krist.; viele akt. Modif. gehen beim Ueberhitzen mit W., zuweilen aber schon beim Aufbewahren in die inakt. Modif. über; auch die opt. inakt. nichtspaltbare Modif. entsteht zuweilen bei diesen Methoden.

Bestimmung der Zusammensetzung, der Molekel- u. Konstitutionsformel.

Die Aufstellung der Molekel- u. Konstitutionsformel (S. 26 u. 30) für eine org. Verb. erfolgt, nachdem deren Reinheit u. ihre qual. u. quant. Zusammensetzung festgestellt wurde, nach denselben Methoden wie für eine anorg. Verb. (S. 146); außer der Konstitutionsformel ist auch noch oft die Konfigurationsformel (S. 334) zu erforschen.

1. Qualitative Analyse.

Bei der qual. Analyse org. Verb. sind, im Gegensatz zu derjenigen anorg. Verb., die Elemente meist nicht in der Form best. Ionen nachzuweisen,

sondern erst nach Zerstörung der betr. org. Substanz; da es sich bei der Analyse einer zur erstmaligen Untersuchung gelangenden org. Verb. vor allem um qualit. u. quant. Feststellung der dieselbe bildenden Elemente handelt, so heißt diese Analyse auch **Elementaranalyse**.

Wesentlich einfacher ist die qual. Analyse, d. h. die Wiedererkennung, einer bekannten org. Verb., da hierzu der Nachweis einiger ihrer spezif. Eigensch. genügt (s. Stoffgesetz S. 43); liegen Stoffmenge oder Lös. vor, so sucht man dieselben vor der eigentlichen Analyse durch physik. Methoden nach S. 46 in die einzelnen Stoffe zu zerlegen.

Kohlenstoff läßt sich bei den meisten org. Verb. dadurch erkennen, daß sie beim Erhitzen unter Luftabschluß Kohle abcheiden.

Am sichersten ist der C-Gehalt zu erkennen, wenn man die Verb. mit Cuprioxyd (S. 272) glüht, oder, falls sie flüchtig ist, ihren Dampf über glühendes, in einer Glasröhre befindliches Cuprioxyd leitet; hierbei verbrennt der C mit dem O des Cuprioxys zu CO_2 , welches durch Einleiten in Kalkwasser erkennbar ist (S. 232₂).

Wasserstoff wird durch Glühen der wasserfreien Verb. mit Cuprioxyd in einer Glasröhre nachgewiesen, wobei er zu W. verbrennt, welches sich in dem kälteren Teile der Röhre verdichtet.

Stickstoff führt man durch Glühen der Verb. mit Kalium in Kaliumcyanid (KCN) über, welches dann in W. gelöst u. als Berlinerblau nachgewiesen wird (Laseignesche Methode, s. Cyanverb.).

Viele N-Verb. erkennt man auch an der Entwicklung von NH_3 beim Glühen mit dabei nicht (wie NaOH) schmelzendem Natrium-Calciumhydroxyd (S. 351).

Der Sauerstoff dieser Hydroxyde oxydiert den Kohlenstoff zu CO_2 , welches in Natrium-Calciumcarbonat übergeht, während der H sich mit dem N zu Ammoniak vereinigt; z. B. $\text{NCOH} + \text{Ca(OH)}_2 = \text{CaCO}_2 + \text{NH}_3$.

Manche Stickstoffverb., z. B. Diazoverb., zerfallen beim Erhitzen unter Abgabe gasförmigen Stickstoffs; es muß dann der N-Nachweis wie bei der quant. N-Best. nach Dumas (S. 341) ausgeführt werden.

Sauerstoff ist direkt schwer nachweisbar, weshalb man ihn indirekt bei der quantitat. Analyse ermittelt (S. 340).

Phosphor u. Schwefel werden durch Glühen der Verb. mit Soda u. Alkalinitrat oder mit Alkaliperoxyd zu Salzen der Phosphor- bzw. Schwefelsäure oxydiert, u. als solche in der wäss. Lös. der Salze nachgewiesen (S. 213₁ u. S. 178₁).

Bei flüchtigen Substanzen erfolgt die Oxydation in zugeschmolzenen Glasröhren (Carius'sche Methode) durch Erhitzen mit rauchender HNO_3 .

Halogene werden beim Glühen der Verb. mit Calciumoxyd oder Natriumperoxyd (bei flüchtigen Substanzen in zugeschmolzenen Glasröhren) in Halogenecalcium oder Halogennatrium übergeführt u. lassen sich dann in deren wäss. Lös. nachweisen (S. 183₂, 187₁, 189₁).

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

Beim Erhitzen org. Halogenverb. mit rauchender HNO_3 + Silbernitrat in zugeschmolzenen Glasröhren entsteht unter Zerstörung der org. Substanz unlösl. Halogensilber (s. oben).

Andere Elemente sucht man, sofern sie nicht flüchtig sind, in

dem nach dem Verbrennen org. Verb. bleibenden Rückstände (der Asche) auf, falls sie flüchtig sind, in der beim Kochen mit konz. H_2SO_4 schließlich entstehenden, farblosen Flüssigkeit (s. unten, N-Best. nach Kjeldahl).

Die Feststellung der Verbindungsform, in welcher die betr. Elemente in einer org. Verb. vorhanden sind, erfordert spezielle Methoden, die bei der Ermittlung der Konstitutionsformel betrachtet werden.

2. Quantitative Analyse.

Best. des Kohlenstoffs u. Wasserstoffs. Man bringt die gewogene Substanz mit Cuprioxyd in ein Rohr von schwer schmelzbarem Kaliglas, an dessen offener Seite sich eine mit Calciumchlorid gefüllte Vorlage, u. an dieser eine mit Alkalilauge gefüllte Vorlage befindet.

Hierauf wird geglüht, wobei C zu CO_2 u. H zu H_2O verbrennt; H_2O verdampft u. bleibt im Calciumchlorid, während CO_2 erst von der Alkalilauge gebunden wird; aus der Gewichtszunahme beider Vorlagen erfährt man die Gewichte des gebildeten CO_2 u. H_2O , aus welchen man berechnet, wieviel C u. H die angewandte Menge der Substanz enthält (S. 342).

Best. des Stickstoffs als Ammoniak nach Will-Varrentrapp. Man bringt die gewogene Substanz, mit Natrium-Calciumhydroxyd (Natronkalk) in ein Rohr von Kaliglas, dessen offene Seite eine mit HCl gefüllte Vorlage abschließt. Hierauf glüht man, wobei die entstehenden Gase durch die HCl streichen, welche NH_3 bindet (Prozeß S. 340).

Das so erhaltene Ammoniumchlorid wird mit Platinchlorid als das aus dem vorhandenen N gebildete Ammoniumchloroplatinat $(NH_4)_2PtCl_6$ (S. 255₂) gefällt, welches man trocknet, wiegt u. den darin enthaltenen N berechnet aus: $(NH_4)_2PtCl_6: 2N =$ gefundene Menge: x . Oder man bringt in die Vorlage eine best. Menge titrierter HCl u. stellt nach der Verbrennung durch Titration fest, wieviel der HCl durch NH_3 neutralisiert wurde (S. 49).

Best. des Stickstoffs als Ammoniak nach Kjeldahl. Man kocht die gewogene Substanz mit konz. H_2SO_4 u. geringen Mengen gewisser Metalloxyde, welche als Katalysatoren die Oxydation beschleunigen, bis eine klare Lös. entsteht; hierdurch geht aller N in NH_3 über, welches dann als Ammoniumsulfat vorhanden ist; aus diesem wird das NH_3 durch Dest. mit Alkalilauge ausgetrieben u. wie vorstehend bestimmt.

Best. des Stickstoffs in Gasform nach Dumas. Viele künstl. dargestellte, org. Verb. enthalten N als NO , NO_2 , NO_3 , $N-N$ usw.; so gebundener N wird beim Erhitzen mit Natrium-Calciumhydroxyd oder H_2SO_4 nicht ganz in NH_3 übergeführt, weshalb man solche Verb. nach dieser für alle N-haltigen Verb. anwendbaren Methode analysiert.

Man glüht die gewogene Verb. mit Cuprioxyd gemischt in einem mit CO_2 gefüllten Kaliglasrohr (Verbrennungsrohr), dessen vorderer Teil Kupfer enthält, u. leitet die entweichenden Gase, welche aus CO_2 , H_2O , N bestehen, in eine graduierte, mit Alkalilauge gefüllte Röhre u. treibt nach beendeter Verbrennung die noch im Verbrennungsrohr vorhandenen Gase durch Einleiten von CO_2 ebenfalls in die graduierte 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; mitentstandenes CO_2 u. H_2O werden von der Alkalilauge absorbiert, so daß das erhaltene Gasvolum nur 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. 67 auf ccm bei 0° u. 760 mm Druck um u. erhält durch Multiplikation der ccm mit 0,00125 das Gewicht des in der analysierten Substanzmenge enthaltenen N, denn 1000 ccm N wiegen 1,25 g bei 0° u. 760 mm.

Best. des Phosphors, Schwefels u. der Halogene geschieht, indem man den aus einer gewogenen Menge der betr. org. Verb. erhaltenen Glührückstand (s. qualit. Analyse S. 340) in HNO_3 löst, aus der Lös. die Phosphate, Sulfate oder Halide als unl. Salze abscheidet u. aus dem Gewicht dieser getrockneten Salze das Gewicht der betr. Elemente berechnet.

Best. des Sauerstoffs. Dieselbe erfolgt, wegen der schwierigen direkten Best., indem man alle anderen Bestandteile quant. feststellt u. das Gesamtgewicht derselben vom Gewichte der analysierten Substanz abzieht (s. unten).

Berechnung der Analyse. Um die Ergebnisse versch. Analysen besser vergleichen zu können, berechnet man die bei der Analyse einer best. 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 eine einfache Formel, welche nur angibt, in welchem Verhältnis die Atome der einzelnen Elemente in der Verb. vorhanden sind.

Z. B. ergab die qual. Analyse der Essigsäure nur einen Gehalt von C u. H; die quant. Analyse von 0,395 g Essigsäure ergab 0,5793 g CO_2 u. 0,2349 g H_2O , woraus sich der Gehalt an C u. H folgendermaßen berechnet:
 $\text{CO}_2 : \text{C} = \text{Gefundenes } \text{CO}_2 : \text{C} \text{ oder } 44 : 12 = 0,5793 \text{ g} : x \text{ g} \text{ (} x = 0,158 \text{ g C.)}$
 $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2 = \text{Gefundenes } \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2 \text{ oder } 18,02 : 2,02 = 0,2349 \text{ g} : x \text{ g} \text{ (} x = 0,0263 \text{ g H.)}$

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).

Die Differenz von $100 - (40 + 6,6) = 53,4$ g muß, da kein anderes Element gefunden wurde, das Gewicht von vorhandenem Sauerstoff sein.

100 g Essigsäure bestehen demnach aus C = 40,0 g, H = 6,6 g, O = 53,4 g. Dividiert man diese Prozentzahlen durch die Atomgew. der betr. Elemente $40/12 = 3,3$ C, $6,6/1,0 = 6,6$ H, $53,4/16 = 3,3$ O, so erhält man Quotienten, die zueinander im Verhältnis ihrer Atomgew. stehen, denn 12 C: 1 Atom C = 40 C: x (= 3,3); die gefundenen Quotienten für Essigsäure verhalten sich also zueinander wie 3,3: 6,6: 3,3 oder (da Atome nicht in Bruchteilen vorhanden sein können, setzt man die kleinste Zahl = 1) wie 1: 2: 1, u. hieraus ergibt sich für Essigsäure nach der Analyse die einfachste Formel $\text{CH}_2\text{O} = 30$.

C-reiche homologe K. W. geben bei d. Analyse so annähernde Resultate, daß nur aus ihren Bildungsweisen, Schmelzpunkten usw. ihre Unterscheidung möglich ist; z. B. berechnet sich sowohl für $\text{C}_{22}\text{H}_{44}$ als auch für $\text{C}_{23}\text{H}_{46}$ ein C-Gehalt von 85,71 Proz.

3. Bestimmung der Molekelformel.

Das Mol.-Gew. einer Verb. kann der aus der chem. Analyse der Verb. berechneten Formel entsprechen, kann aber auch ein ganzes Vielfaches der berechneten Formel sein, weshalb der chem. Analyse die Best. der Mol.-Formel (des Mol.-Gew.) folgen muß, welche entweder nach den S. 14 betrachteten physik. oder den nachstehend erwähnten chem. Methoden erfolgt.

Ist das Mol.-Gew. einer Verb. weder mit physik. noch mit chem. Methoden festzustellen, so muß man sich mit der durch die chem. Analyse wie vorerwähnt gefundenen Formel begnügen.

Für Essigsäure wurde z. B. vorstehend als einfachste Formel $\text{CH}_2\text{O} = 30$ festgestellt; da man aber mehrere Verb. von ganz versch. Eigensch. kennt,

welchen gleichfalls durch die Elementaranalyse die einfachste Formel CH_2O zukommt, so ist es wahrscheinlich, daß deren Mol.-Gew. versch. sind.

Nach dem spezif. Gewicht ihres Gases, sowie nach ihrem osmot. Druck usw., kommt der Essigsäure das Mol.-Gew. 60, also die Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ zu (S. 19 u. 20), es muß daher die durch die Analyse gefundene einfachste Formel $\text{CH}_2\text{O} = 30$ verdoppelt werden.

Vor Feststellung der Mol.-Formel ist zu berücksichtigen, ob die durch die Analyse gefundene einfachste Formel dem Gesetz der paaren Atomzahlen entspricht, welches besagt, daß in der Mol. jeder C-Verb. die Summe der ungeradwert. Atome (z. B. der einwert. u. dreiwert., wie H, Cl, Br, J u. N, P, As) eine gerade Zahl beträgt; dieses Gesetz beruht auf der Eigensch. des Kohlenstoffs in seinen Verb. nur geradwertig aufzutreten.

Z. B. ist in der Cyanursäure, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$, die Summe der N- u. H-Atome = 6; hätte die Formel $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3$ ergeben, so wäre die Analyse falsch, denn die Summe der ungeradwertigen Elemente wäre = 5, also ungerad.

a. Chem. Methoden der Mol.-Gew.-Bestimmung.

Ist die Verb. eine Säure, so kann man, nach Feststellung ihrer Wertigkeit, durch Analyse ihrer Salze das Mol.-Gew. bestimmen, wobei man meistens Silbersalze wählt, welche beim Glühen Silbermetall hinterlassen, das man wiegt u. aus seinem Gew. das Mol.-Gew. der Säure berechnet.

Z. B. ist Essigsäure, welche nach der Analyse die Formel CH_2O oder ein Vielfaches davon haben kann (S. 342), eine einbas. Säure u. ist daher in einer Mol. 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. essigsäures Silber hinterlassen 64,68 T. Silber, verlieren also 35,32 T., der mit einem Atom Silber (108 T.) 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 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; die Formel kann nicht CH_2O sein, da sonst das Mol.-Gew. = 30 sein müßte, ferner nicht $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3$, da dann das Silbersalz $1\frac{1}{2}$ Atome Silber enthalten müßte; die Formeln $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ usw. wären nur möglich, wenn die Essigsäure zwei-, drei- usw. bas. 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, wie NH_3 , durch Addition mit Säuren zu Salzen; verwendet man zur Salzbild. HCl, so entspricht bei einsäurigen 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 leicht rein u. meistens ohne Kristallw. krist. u. beim Glühen Platin hinterlassen, das man direkt wiegen u. aus seiner Gewichtsmenge das Mol.-Gew. der Base ebenso berechnen kann, wie aus dem gefundenen Silber das Mol.-Gew. der Säure.

Ist die Verb. indifferent, so läßt sich ihr Mol.-Gew. häufig doch durch Herstellung einfacher Substitutionsprodukte erforschen oder indem man die Mengenverhältnisse einfacherer Verb. von bekannten Mol.-Gew. feststellt, welche sich aus der betr. Verb. abspalten lassen.

Bei wasserstoffhaltigen Verb. kann man meist ein H-Atom durch ein Halogenatom ersetzen u. das entstandene Substitutionsprodukt analysieren; z. B. hat Naphthalin nach der Analyse die Molekularformel C_{10}H_8 oder ein Vielfaches davon; die Analyse des Bromnaphthalins zeigt, daß 1 Atom H erst in $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$ 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 Naphthalins bekannt sind, in denen $\frac{1}{16}$ $\frac{1}{24}$ usw. des vorh. Wasserstoffs durch Halogene ersetzbar ist.

4. Bestimmung der Konstitutionsformel

Die Erforschung der Konstitution der C-Verb. ist trotz der Mannig-

faltigkeit derselben leichter, wie die anderer Verb., da der Kohlenstoff fast ausschließlich vierwertig auftritt u. in vielen Richtungen ein regelmäßigeres Verhalten zeigt, wie die anderen Elemente, so daß es gelungen ist, für die Mehrzahl der C-Verb. wohl begründete Konstitutionsformeln aufzustellen u. so die künstliche Darst. von für den Menschen wichtigen Verb. (Arznei-, Farb- u. Riechstoffen), sowie von teuren Naturprodukten billig anzubahnen.

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

Bei Aufstellung einer Konstitutionsformel nimmt man an, daß die gleichen Atomgruppen, welche bei der Spaltung einer Verb. auftreten, auch in dieser vorhanden waren u. daß Atomgruppen, welche zum Aufbau einer Verb. dienen, auch in dieser bestehen bleiben (S. 349₂).

Analytische Methoden bezwecken bei C-Verb. die Zerlegung derselben in mehrere C-ärmere Verb. oder Umwandlung in eine Verb. von gleichem C-Gehalt, deren Konstit. man kennt. Auf Grund so erhaltener, versch., sich gegenseitig ergänzender Resultate kann man dann für isomere Verb. unter den für sie rechnerisch feststellbaren möglichen Atomverketungen die entscheidende Auswahl treffen.

Synthetische Methoden bezwecken bei C-Verb. den stufenweisen Aufbau komplizierterer Verb. aus einfacheren bekannter Konstit.

Physikalische Methoden können dazu dienen, aus den bei Verb. bekannter Konstit. gefundenen physik. Eigensch. Schlüsse auf die Konstit. von Verb. zu ziehen, welche die gleichen Werte der gleichen physik. Eigensch. zeigen (s. Beziehungen zwischen chem. Konstit. u. Eigensch. org. Verb.). Erforschung der Konstit. mit Röntgenstrahlen s. S. 61.

a. Analytische Methoden.

Oxydationsprodukte vieler C-Verb. lassen auf deren Konstitution schließen; z. B. enthalten alle Alkohole, die oxydiert zuerst Aldehyde u. dann Säuren mit gleichem C-Gehalt liefern, die Gruppe CH_2OH . Oxydation greift stets zuerst solche Gruppen an, deren C-Atome bereits an O-Atome gebunden sind.

Alle Benzolderivate mit einer aliph. Seitenkette geben oxydiert Benzoesäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ oder deren Derivate, mit zwei aliph. Seitenketten die Phthalsäuren $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$, usw., so daß man aus der Anzahl der COOH-Gruppen der erhaltenen Säuren (aus deren Basizität) auf die Anzahl der vorhandenen aliph. Seitenketten schließen kann; z. B. gibt Aethylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$ oxydiert Benzoesäure, isomeres Dimethylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ aber Phthalsäure.

Reduktionsprodukte der C-Verb. gestatten gleichfalls oft einen Schluß auf deren Konstitution.

Z. B. kann man so Nitroverb. von isomeren Nitritestern unterscheiden, da erstere mit nasz. H Aminverb., letztere Alkohole bilden, z. B. (Nitroäthan) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + 6\text{H} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (Äthylamin), (Äthylnitrit) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO} + 6\text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Äthylalkohol).

hieraus ergibt sich, daß bei Nitroverb. die C-Radikale an das N-Atom gebunden sind, bei Nitritestern aber an ein O-Atom.

Primäre Schwefligsäureester bilden mit nasz. H Alkohole, die isomeren Sulfonsäuren aber Mercaptane, z. B.

(Äthylschweflige Säure) $C_2H_5O^-SO^-OH + 6H = 2H_2O + H_2S + C_2H_5^-OH$.
(Äthylsulfonsäure) $C_2H_5^-SO_2^-OH + 6H = 3H_2O + C_2H_5^-SH$ (Äthylmercaptan.),
hieraus ergibt sich, daß bei den Sulfonsäuren die C-Radikale an das S-Atom gebunden sind, bei den primären Schwefligsäureestern aber an ein O-Atom.

Leichte Abspaltbarkeit gewisser Atomgruppen läßt auf die Stellung der sie liefernden Atomkomplexe am gleichen oder an benachbarten C-Atomen in der Mol. schließen; so spalten mehrbas. Säuren mit beiden COOH-Gruppen an einem C-Atom eine Mol. CO_2 ab, z. B. gibt Isobernsteinsäure: $CH_3^-CH \begin{matrix} COOH \\ < \\ COOH \end{matrix} = CO_2 + CH_3^-CH_2^-COOH$, Pro-

plionsäure; zykl. Orthoverb. geben durch H_2O -Abspaltung innere Anhydride.

Abspaltungsprodukte lassen gleichfalls oft auf die Konstit. schließen; z. B. liefert Essigsäure mit Ätzkalk erhitzt Sumpfgas: $C_2H_4O_2 + CaO = CaCO_3 + CH_4$, Benzoesäure mit Ätzkalk erhitzt Benzol: $C_7H_6O_2 + CaO = CaCO_3 + C_6H_6$; hieraus folgt, daß sich Benzoesäure zum Benzol verhält wie Essigsäure zum Sumpfgas u. daß beide Säuren COOH-Gruppen enthalten, also die Konstitution CH_3^-COOH u. $C_6H_5^-COOH$ haben müssen.

b. Synthetische Methoden.

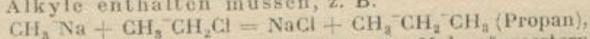
Die meisten Synthesen zur Feststellung der Konstitution erfolgen durch Ersatz von Atomen oder Atomgruppen in einer Mol. durch kompliziertere Atomgruppen; hierbei muß aber die Annahme zutreffen, daß eintretende Atome oder Atomgruppen die gleiche Stellung in der Mol. einnehmen wie austretende, sowie daß die Atomverkettung in der eingeführten Atomgruppe keine Veränderung erleidet (s. Umlagerungen S. 350).

Im Äthylchlorid, $CH_3^-CH_2^-Cl$, dessen Struktur eindeutig ist, wird das Chlor leicht durch ^-OH substituiert u. es entsteht Äthylalkohol, C_2H_5O , der mit HCl wieder $C_2H_5^-Cl$ gibt, man nimmt daher auch im Äthylalkohol die im Äthylchlorid vorhandene Atomgruppe $C_2H_5^-$ an, u. hieraus ergibt sich die Anwesenheit einer HO-Gruppe u. seine Konstitution $C_2H_5^-OH$.

Die leichte Ersetzbarkeit von nur einem H-Atom in C_2H_5O durch Metalle oder Atomgruppen bestätigt die von den anderen 5 H-Atomen abweichende Verkettung dieses einen H-Atoms u. schließt die zweite mögliche Konstitution $H_3C^-O^-CH_3$ für Äthylalkohol aus.

Läßt man CO_2 auf Metallalkylverb. einwirken, so entsteht das Salz einer um 1 C-Atom reicheren Säure, z. B. $CH_3^-Na + CO_2 = CH_3^-COONa$ (Essigsäures Natrium), woraus man auf die Anwesenheit von $COONa$ -Gruppen in den betr. Salzen u. von COOH-Gruppen in den betr. Säuren schließt.

Metallalkyle geben mit Halogenalkylen K.W., welche die entspr. Alkyle enthalten müssen, z. B.

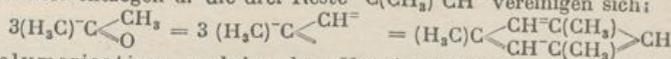


Synthesen mit β -Ketonsäureestern u. Malonsäureestern gestatten vielfach Schlüsse auf die Konstitution der erhaltenen Verb.

Kondensation ist eine für die Konstitutionsbest. wichtige Synthese; dieselbe beruht auf dem Zusammentreten zweier oder mehrerer Mol. gleichartiger oder ungleichartiger C-Verb. zu einem einzigen Mol. durch Verknüpfung von C-Atomen, meist unter Austritt von einfachen Atomgruppen (z. B. von H_2O , HCl, NH_3 , CO_2), wobei die Komponenten aus der neuen Mol. nicht wieder oder nur schwierig abgeschieden werden können.

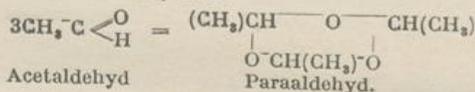
Kondensation findet namentlich leicht bei den Aldehyden und Ketonen statt und kann schon durch direktes Aufeinanderwirken zweier Substanzen erfolgen, meistens wird sie aber durch die Anwesenheit bestimmter Stoffe unterstützt, so namentlich durch Aluminiumchlorid, Kaliumbisulfat, wasserfreies Natriumacetat, Natriumhydroxyd, Salzsäure, Schwefelsäure, Zinkchlorid usw.

Daß z. B. das zyklische Mesitylen $C_6H_2(CH_3)_3$ eine symmetrische Struktur besitzt, d. h. die Methylgruppen die Stellung 1:3:5 haben, ergibt sich aus der Bildung des Mesitylens durch Kondensation von 3 Mol. Aceton; erhitzt man nämlich Aceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, mit Schwefelsäure, so werden ihm O nebst H_2 als Wasser entzogen u. die drei Reste $\cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot$ vereinigen sich:



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

Polymerisation findet namentlich bei unges. K.W., Aldehyden u. Cyanverb. statt; wenn nämlich in einer Verb. 1 C-Atom ein mehrwertiges Element oder Radikal mit mehr als einer Wertigkeit gebunden enthält, so kann an dieser Stelle eine Lösung bis zur einfachen Bindung stattfinden, worauf die dann freie Wertigkeiten besitzenden Mol. sich aneinanderketten; es findet also hier nicht wie bei der Kondensation ausschließliche Verknüpfung der Molekeln nur durch C-Atome statt; z. B.



c. Spezielle chem. Methoden.

Nachdem man an einfacheren Verb., deren Aufbau eindeutig oder leicht feststellbar ist, den Einfluß, den die Atomgruppierung auf die Eigensch. ausübt, erforscht hat, kann man für kompliziertere Verb., welche die Eigensch. der erforschten Verb. zeigen, dieselben Atomgruppen annehmen.

Man kennt nicht nur das Verhalten von Verb., welche best. Gruppen (z. B. $\cdot OH$, $\cdot NH_2$, $\cdot NH$ usw.) enthalten, sondern auch das von Verb., welche diese Gruppen an best. anderen Atomen oder Gruppen enthalten.

Man kann daher aus dem Verhalten einer Verb. nicht nur feststellen, daß best. Gruppen vorhanden sind, sondern auch wie sie gebunden sind, z. B. ob die HO-Gruppe an C oder N oder O gebunden ist u. ferner ob das C-Atom mit der HO-Gruppe auch noch mit H oder O verbunden ist, d. h. man hat Reaktionen, um die Atomgruppierungen $\cdot CH_2(OH)$, $\cdot CH(OH)$, $\cdot C(OH)$, $\cdot CO(OH)$, $\cdot N(OH)$ festzustellen.

Die Konstitution des Methylalkohols ist eindeutig nur $CH_3 \cdot OH$, die des Äthylalkohols ist $H_3C \cdot CH_2 \cdot OH$ (s. S. 345); diese Verb. sind neutral, bilden Anhydride, Alkoholate, Ester, sowie bei der Oxydation Aldehyde u. Säuren vom gleichen C-Gehalt, so daß man jede Verb., die diese Eigensch. zeigt, als Alkohol betrachtet, welcher die Gruppe $\cdot CH_2 \cdot OH$ enthält u. daher bei der Oxydation durch Austritt von 2 H-Atomen in Aldehyd mit der charakt. Gruppe $\cdot CH \cdot O$ u. dann in Säure mit der charakt. Gruppe $\cdot C(OH) \cdot O$ übergehen kann.

Es gibt aber auch Alkohole, welche die vorerwähnten Eigenschaften zeigen, mit der Ausnahme, daß sie keine Aldehyde und keine Säuren von gleichem C-Gehalt bilden können, so daß in ihnen die Gruppe $\cdot CH_2 \cdot OH$ nicht vorhanden sein kann; für solche Alkohole, die sekundären u. tertiären, ergibt sich, daß die $\cdot OH$ -Gruppe als $\cdot CH(OH) \cdot$ oder $\cdot C(OH) \cdot$ vorhanden ist, wobei die übrigen Valenzen dieser Gruppen an C-Atomen gebunden sind, woraus sich weiterhin ergibt, daß sekundäre Alkohole mindestens 3 C-Atome, tertiäre Alkohole mindestens 4 C-Atome enthalten müssen.

Die Konstitution der Ameisensäure ist $H \cdot CO \cdot OH$, der Essigsäure $CH_3 \cdot CO \cdot OH$ (S. 345); 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. mit mehreren O-Atomen ebenfalls als Säure betrachten u. in ihr eine oder mehrere $\cdot COOH$ -Gruppen annehmen muß.

Anlagerung von Atomen oder Atomgruppen (z. B. von H- oder Ozon, S. 350) an unges. Verb. kann die Konstitutionsbest. unterstützen, indem sich zeigt, daß Anlagerung dort in der Mol. erfolgt, wo deren Atome vorher mit mehrfacher gegenseitiger Bindung vorhanden waren.

Schüttelt man unges. Verb. mit Bromwasser, so wird es entfärbt; Tetranitromethan löst sich in ges. K. W. farblos, in unges. u. zykl. K. W. mit gelber Farbe.

Best. d. Ortsisomerien zykl. Verb. s. diese.

5. Bestimmung der Konfigurationsformel.

Die Best. der Konfiguration, d. h. der räumlichen Verteilung der Gruppen*) in der Mol. ist bei den hier in Betracht kommenden stereoisomeren Verb. nicht im absoluten, sondern nur im relativen Sinne möglich, d. h. man kann nur feststellen, ob die einzelnen Gruppen an den versch. asym. C-Atomen im gleichen oder im entgegengesetzten Sinne angeordnet sind.

Stereoisomere Verb. mit einem asym. C-Atom gestatten die Best. der Konfiguration direkt aus den für sie aufstellbaren Formeln, indem für jede der beiden möglichen Isomeren die Atome am asym. C-Atom im entgegengesetzten Sinne angeordnet sein müssen (Fig. 4 u. 5, S. 335).

Stereoisomere Verb. mit 2 asym. C-Atomen, an welche gleiche Gruppen gebunden sind, gestatten die Best. der Konfiguration ebenfalls aus ihrem optischen Verhalten, indem von den drei aufstellbaren Formeln (S. 336) der optisch inakt. Modif. diejenige zukommen muß, in welcher die Gruppen an den beiden asym. C-Atomen in entgegengesetzter Richtung angeordnet sind, während in den beiden optisch akt. Modif. die Gruppen an den beiden asym. C-Atomen in der Mol. in derselben Richtung angeordnet sein müssen, die aber bei beiden Modif. entgegengesetzt sein muß.

Bei stereoisomeren Verb. m. 2 asym. C-Atomen, an die versch. Gruppen gebunden sind, sowie bei Verb., welche mehr wie 2 asym. C-Atome enthalten u. dementspr. in mehr wie 3 Modif. auftreten (s. S. 337) sucht man deren Eigensch. und genetische Beziehungen mit je einer unter den versch. möglichen Konfigurationen in Einklang zu bringen.

Bei unges. Verb. ist die Best. der Konfiguration eine einfache, denn hier handelt es sich um Feststellung der geometrischen Isomerie, welche, im Gegensatz zur Spiegelbildisomerie, eine absolute ist, da sich für jede der Isomerien 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 Änderung im Aufbau erleiden können, so ist die Methode oft begrenzt.

Die Ortsbestimmungen beruhen hier meist auf der Annahme, daß solche Atome u. Atomgruppen, welche innerhalb der Mol. miteinander reagieren, auch in der Mol. räumlich benachbart sind; es werden daher Cis-Isomere (s. S. 337) durch Wasserabspaltung ringförmig verkettete Verb. bilden, während andererseits aus solchen ringförmig verketteten Verb. bei der Spaltung Cis-Isomere entstehen müssen.

Bildung u. Zerlegung organ. Verbindungen.

Während die Mehrzahl anorgan. Verb., wenn sie in Lös. aufeinander wirken, in ihre Ionen gespalten ist (S. 82), ist dies bei organ. Verb., da hier

*) „Gruppe“ bedeutet in diesem Kapitel stets „Atom oder Atomgruppe“.

Elektrolyte die Minderheit bilden, meistens nicht der Fall, weshalb hier die Reaktionen viel langsamer verlaufen u. oft bei Erreichung eines best. Gleichgew. aufhören, so daß die Menge der neugebildeten Verb. oft eine viel geringere ist, als die Theorie voraussehen läßt.

Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, muß meist bei höherer Temp. gearbeitet werden oder unter Mithilfe von Katalysatoren (S. 112).

Metamorphosen nennt man chem. Änderungen einer organ. Verb., bei denen der C-Gehalt der Verb. ungeändert bleibt; z. B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$.

Anlagerungen erfolgen bei unges. Verb. u. zwar durch Übergang der mehrfachen Bindung von C-Atomen in einfache (S. 330).

Spaltung organ. Verb. kann durch Chemikalien (S. 350), Wärme u. Elektrizität (S. 351 u. S. 352), Enzyme (S. 354) erfolgen, wobei sich die Spaltprodukte oft zu neuen, beständigeren Verb. umlagern.

Viele organ. Verb. werden durch Spaltung natürlicher organ. Verb. hergestellt, z. B. aus fossilen Kohlen u. tierischen Abfallstoffen durch trockne Dest., Hippursäure, bzw. Benzoesäure aus Pferdeharn, Fettsäuren u. Glycerin aus Fetten, Oxalsäure aus Sägespänen, Indigo aus einer Zuckerverb. versch. Pflanzen, Terpene aus äther. Ölen der Pflanzen.

1. Elementarsynthese organ. Verbindungen.

Elementarsynthese, d. h. Bild. organ. Verb. aus ihren Elementen, ist nur bei wenigen Verb. möglich.

Prakt. Bedeutung hat die Elementarsynthese erhalten beim Acetylen, das bei Gegenwart von Quecksilbersalz als Katalysator sich mit W. zu Acetaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, verbindet, der mit nasz. H Äthylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, u. bei der Oxydation Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, bildet, so daß diese beiden wichtigen Verb. wohl bald ausschließlich so dargestellt werden.

Kohlenoxyd CO , Kohlendioxyd CO_2 , Kohlendisulfid CS_2 , bilden sich beim Erhitzen ihrer Elemente, Fluor verbindet sich bei gew. Temp. mit C zu Tetrafluorkohlenstoff CF_4 ; CS_2 u. H_2S , beide aus ihren Elementen darstellbar, bilden über glühendes Kupfer geleitet Methan: $4\text{Cu} + \text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 4\text{CuS} + \text{CH}_4$; CS_2 gibt mit Chlor Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 , den nasz. H. in Methan, CH_4 , überführt.

Bei der hohen Temp. des elekt. Flammenbogens zwischen Kohlenstäben, verbindet sich deren C mit darüber geleitetem H zu Acetylen, C_2H_2 , ferner mit Cl zu Hexachloräthan, C_2Cl_6 , u. Hexachlorbenzol, C_6Cl_6 , ferner mit N zu Cyan, NCCN , mit N u. H zu Blausäure, HCN .

Durch Oxydation von Graphit oder Holzkohle erhält man zykl. Mellithsäure, $\text{C}_6(\text{COOH})_6$; bei sehr hohen Temp. verbindet sich C mit den meisten Metallen zu Metallkarbiden. Na mit C in N geglüht bildet Natriumcyanid, NaCN .

So erhaltene Verb. liefern weiter eine größere Anzahl organ. Verb.; Metallcarbide werden von W. unter Entw. von K. W. zersetzt z. B. Calciumkarbid CaC_2 gibt Acetylen C_2H_2 , Urankarbid Urc_2 gibt Äthylen C_2H_4 , Aluminiumkarbid Al_4C_3 gibt Methan CH_4 .

Acetylen, C_2H_2 , durch glühende Röhren geleitet bildet den zykl. K. W. Benzol, C_6H_6 , aus dem sich alle anderen zykl. Verb. darstellen lassen u. ebenso alle aliph. Verb. aus dem K. W. Methan, CH_4 .

Acetylen über 600° erhitzt bildet einen Teer aus ähnlichen Bestandteilen wie Steinkohlenteer (S. 353).

CO u. CO_2 mit H bei Gegenwart von Nickel erhitzt bilden Methan CH_4 , CO mit Kalium erhitzt bildet Hexaoxybenzolkalium, $\text{C}_6(\text{OK})_6$.

CO mit Natriumhydroxyd erhitzt bildet Ameisensäures Natrium: $\text{CO} +$

$\text{Na}^+\text{OH}^- = \text{H}^+\text{COO}^-\text{Na}$, mit Na gibt CO_2 oxalsaures Natrium: $2\text{COO}^- + 2\text{Na}^+ = \text{NaOOC}^-\text{COO}^-\text{Na}^+$, mit NH_3 bildet CO_2 carbaminsaures Ammonium: $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{H}_2\text{N}^+\text{COO}^-\text{NH}_2$.

2. Synthese organ. Verbindungen.

Synthese heißt der Aufbau C-reicherer Verb. aus C-ärmeren; dieselbe hat große Bedeutung, da sie nicht nur zur Darst. der meisten in der Natur vorkommenden organ. Verb. geführt, sondern auch zur Darst. vieler derselben im Großen (Farb-, Arznei-, Riechstoffe usw.), wobei die Erzeugnisse die Naturprodukte an Reinheit übertreffen (S. 334).

Die organ. Natur liefert aber noch immer, direkt oder indirekt das Material zur Darst. der organ. Verb., gleichviel ob dieselbe in aufbauender (synthetischer) oder abbauender (analytischer) Richtung erfolgt.

Die meisten Synthesen aliph. Verb. erfolgen mit deren leicht darstellbaren einfacheren Halogenverb., während bei zykl. Verb. deren leicht darstellbare Sulfonsäuren dienen, welche das Halogen, bzw. die Sulfonsäuregruppe $-\text{SO}_3\text{H}$, leicht gegen Atomgruppen, bzw. Radikale anderer Verb. austauschen.

Auch org. u. anorg. Katalysatoren, Elektrolyse, hohe Temp., Licht usw. können Synthesen, namentlich aus den dabei zuerst entstehenden Spaltprodukten, bewirken.

Siehe ferner Gattermannsche u. Reimersche Synthese zykl. Aldehyde, Schotten-Baummannsche Synthese von Benzoylverb., Skraupsche Synthese von Chinolin, Mendiusche u. Hoffmannsche Synthese von Aminen, Kolbes Synthese von zykl. Oxysäuren, Perkins Synthese unges. Säuren u. nachstehende.

Synthesen aus org. Halogenverb. Aus Halogenderivaten wird durch Metalle das Halogen abgespalten (Wurtz-Fittigsche Synthese, zur Darst. C-reicherer K.W. aus C-ärmeren), z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + 2\text{Na} = 2\text{NaBr} + \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5$ (Äthylbenzol).

In Halogenderivaten, bzw. Sulfonsäurederivaten (S. 348) wird bei Einw. von org. Metallverb. das Halogen durch die an das Metall gebundenen Atomgruppen ersetzt, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5^-\text{ONa} + \text{CH}_2\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_5^-\text{O}-\text{CH}_2 + \text{NaCl}$;
 $\text{CH}_3\text{J} + \text{AgOH} = \text{CH}_3^-\text{OH} + \text{AgJ}$; $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{SO}_3\text{H} + \text{KOH} = \text{C}_6\text{H}_5^-\text{O} + \text{KHSO}_3$.

Aliph. Halogenderivate spalten mit zykl. K.W. bei Gegenwart gewisser Katalysatoren (z. B. Aluminiumchlorid) HCl ab (Friedel-Crafttsche Synthese), z. B. $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2 + \text{HCl}$; $3\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CHCl}_2 = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + 3\text{HCl}$.

Magnesiumalkylhalide setzen sich z. B. mit W. zu K.W., mit Aldehyden u. Ketonen zu Alkoholen, mit CO_2 zu Säuren um, z. B. $\text{CH}_3^-\text{Mg}^+\text{Cl} + \text{HOH} = \text{CH}_4 + \text{HO}^-\text{Mg}^+\text{Cl}$ (Grignardsche Synthese).

β -Ketonensäureester sowie Malonsäureester gestatten 2 ihrer intraradikalen H-Atome durch Na-Atome zu ersetzen u. diese mit Hilfe der Halogenverb. gegen versch. Radikale auszutauschen; z. B. $\text{CH}_3^-\text{CO}^-\text{CNa}_2^+\text{COOH} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{J} = \text{CH}_3^-\text{CO}^-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+\text{COOH} + 2\text{NaJ}$; aus diesen Verb. kann man nach Wahl die entspr. Ketone oder Fettsäuren abspalten.

Kondensations- u. Polymerisationssynthesen s. S. 345.

Oxydationssynthesen erfolgen, indem O aus Verb. H_2 als H_2O abspaltet u. so unges. Radikale entstehen, die sich sofort verbinden, z. B.

(Benzol) $2\text{C}_6\text{H}_6 + \text{PbO} = \text{H}_2\text{O} + \text{Pb} + \text{H}_5\text{C}_6^-\text{C}_6\text{H}_5^-\text{C}_6\text{H}_5^-\text{C}_6\text{H}_5$ (Diphenyl).

Additionssynthesen erfolgen in Verb. die ein mehrw. Element enthalten (s. Aldehyde u. Ketone), indem sich dieses mit einem Teil seiner Wertigkeit vom C-Atom löst, wodurch eine unges. Atomgruppe entsteht, die dann

weitere Anlagerung gestattet, z. B. $\text{H}_3\text{C}^-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix} + \text{HCN} = \text{H}_3\text{C}^-\text{CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CN} \end{matrix}$;

auch durch Lös. der mehrfachen Bindung in der einwirkenden Verb. kann Anlagerung erfolgen, z. B. $\text{CH}_3^-\text{Na} + \text{O}=\text{C}=\text{O} = \text{CH}_3^-\text{CO}(\text{ONa})$.

Kallumpersulfat (S. 179), Carosche Säure (S. 178), Arsensäure (S. 217) u. namentlich Chromsäuremischung, aus Alkalidichromat + H_2SO_4 bestehend; ferner findet Anw. Chlor: $Cl_2 + H_2O = 2HCl + O$, Ferrichlorid: $2FeCl_3 + H_2O = 2FeCl_2 + 2HCl + O$, auch H_2SO_4 , indem sie in $H_2O + SO_2 + O$ zerfällt, sowie HNO_3 (s. unten).

Zur Oxydation in alkalischer oder neutraler Lös. dienen elektrol. Sauerstoff, Peroxyde (S. 249), Hypochlorite u. Hypobromite (S. 188), Permanganate, Bleidioxyd, Nitrobenzol u. auch Kaliumferricyanid, indem es in Kaliumferrocyanid übergeht: $2K_3FeC_6N_6 + 2KOH = 2K_4FeC_6N_6 + H_2O + O$.

Feste Alkalihydroxyde mit org. Verb. geschmolzen oxydieren diese häufig, wobei sie O für H_2 substituieren, letzteren frei machen, u. meist zugleich kompliziertere Mol. in einfachere spalten (s. Oxalsäure); bei starkem Glühen mit denselben werden alle org. Verb. bis zu CO_2 u. H_2O oxydiert u. der N der meisten org. Verb. in NH_3 übergeführt (s. Elementaranalyse, S. 339).

Wasserstoff wirkt bei Gegenwart von fein verteiltem, erhitztem Nickel addierend auf viele org. Verb. (Sabatier-Senderenssche Reaktion).

Nasz. Wasserstoff wirkt reduzierend oder addierend oder beides zugleich, z. B. $C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$ (s. S. 344); halogenhaltigen Substitutionsprodukten entzieht H das Halogen u. tritt an dessen Stelle, so daß die ursprüngliche Verb. regeneriert wird, z. B. $CHCl_3 + 6H = CH_4 + 3HCl$.

Zur Reduktion in neutraler Lös. dienen Amalgame des Mg u. Al, wobei unl. Hydroxyde entstehen, Natriumhyposulfit, $Na_2S_2O_4$, Alkohol + Na, z. B. $H_3CCH_2OH + Na = CH_3CH_2ONa + H$.

Elektrol. entwickelter H kann durch Variieren der Elektrolysiertlös., der Stromstärke, Stromspannung, des Kathodenmaterials usw. in ganz versch. Weise wirken (s. Azoverb.); viele chem. schwer reduzierbare Verb. werden in schwefelsaurer Lös. an Kathoden mit Überspannung leicht von H reduziert.

Zur Reduktion in alkalischer Lös. dienen Alkalimetalle u. deren Amalgame, z. B. $HgNa_3 + 2HOH = Hg + 2NaOH + 2H$, Alkali- u. Ammoniumsulfide, die beim Erwärmen mit reduzierenden Verb. H abgeben, z. B. $2NaSH + 3HOH = Na_2S_2O_3 + 8H$, $(NH_4)_2S_3 = 2NH_3 + 3S + 2H$, dann Magnesium-, Zink- oder Al-Pulver, welche mit Alkalilauge erhitzt H entwickeln.

Zur Reduktion in saurer Lös. verwendet man Zink, Eisen usw. mit Säuren (S. 156), Stannochlorid (S. 291), HJ (s. unten), Sulfite.

Halogene substituieren H-Atome; bei unges. Verb. (u. je nach den Bedingungen auch bei zykl. Verb.) bilden sie zuerst Additionsprodukte, z. B. $H_2C=CH_2 + Cl_2 = ClH_2CCH_2Cl$; $C_2H_4Cl_2 + Cl_2 = C_2H_4Cl_4 + 2HCl$; auf Alkohole wirken sie wie O zuerst H-Atome abspaltend u. dann substituierend.

Bei Gegenwart von W. wirken Halogene stets oxydierend (S. 182).

Jod wirkt substituierend nur bei Gegenwart von Substanzen (HgO , HJO_3 usw.), welche die mitentstehende HJ binden oder zerstören, da diese sonst die gebildeten Jodide wieder reduziert; z. B. $CH_3J + HJ = CH_4 + J_2$.

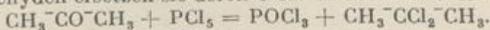
In zykl. Verb. wird die Substitution durch Überträger erleichtert, z. B. durch Ferrichlorid, Eisen, Aluminium, Zinn usw.

Um HO-Gruppen oder O-Atome durch Halogene zu ersetzen, verwendet man Phosphorhalide, bzw. Halogenwasserstoffsäuren (s. unten).

Phosphorhalide ersetzen die HO-Gruppen der Alkohole u. Säuren durch Halogenatome, z. B. $3C_2H_5OH + PCl_3 = 3C_2H_5Cl + H_3PO_3$.



in Ketonen u. Aldehyden ersetzen sie deren O-Atom durch zwei Halogenatome, z. B.



Schwefelsäure wirkt auf die HO-Gruppen der Alkohole unter Bild. von Sulfatestern, z. B. $2C_2H_5OH + H_2SO_4 = (C_2H_5)_2SO_4 + 2H_2O$.

Konz. H_2SO_4 entzieht vielen org. Verb. H_2 u. O als W., oft unter Abscheidung von Kohle; beim Kochen damit werden die meisten org. Verb. vollkommen durch Oxydation zerstört u. gelöst, wobei vorhandener N fast stets in NH_3 übergeführt wird (s. S. 341); in zykl. Verb. ersetzt H_2SO_4 auch

bei Anwesenheit von HO-Gruppen, H-Atome des Benzolkerns durch Sulfonsäuregruppen SO_3H , z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H}) + \text{H}_2\text{O}$.

Salpetersäure wirkt auf die HO-Gruppe der Alkohole unter Bild. von Nitratestern, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HNO}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Konz. Salpetersäure wirkt bei hoher Temp. oft oxydierend, wobei häufig ein Teil der C-Atome in Oxalsäure, bzw. CO_2 übergeht; mit zykl. Verb. erwärmt ersetzt sie (auch bei Anwesenheit von HO-Gruppen) H-Atome des Benzolkerns, durch Nitrogruppen, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{HNO}_3 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{NO}_2) + \text{H}_2\text{O}$.

Alkalihydroxyde in wäss. oder weingeistiger Lös., zersetzen die Ester: (Äthylacetat) $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{KOH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3\text{KO}_2$ (Kaliumacetat).

Halogenverb. d. K.W. geben mit wäss. Alkalilauge Hydroxylderivate, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{KOH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KCl}$, mit der Lös. von Alkalihydroxyd in Wg. (alkohol. Alkalilauge) spalten sie alle oder einen Teil der Halogenatome ab, z. B. $\text{CH}_2\text{ClCH}_3 + \text{KOH} = \text{KCl} + \text{HOH} + \text{CH}_2=\text{CH}_2$; Alkalihydroxyde mit festem org. Verb. geschmolzen wirken oxydierend (S. 340).

Wasser verbindet sich zuweilen direkt (s. Chloral); beim Erhitzen (namentlich unter Druck oder bei Anwesenheit von Säuren oder Basen) bewirkt es unter Beteiligung seiner Mol. am Vorgang Spaltung (Hydrolyse, bzw. Verseifung, s. Ester), z. B. (Rohrzucker) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{HOH} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Traubenzucker) + $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Fruchtzucker).

5. Einwirkung der Wärme.

Wärme kann Verb., Spaltung, Umlagerung organ. Verb. bewirken; manche chem. Vorgänge verlaufen in der Wärme anders wie in der Kälte (s. Halogenderivate isozykl. K.W.).

Nichtflüchtige organ. Verb. bei Luftzutritt, bzw. flüchtige organ. Verb. in Sauerstoff erhitzt (s. Elementaranalyse S. 339), verbrennen, wobei C als CO_2 , H als H_2O , N als solcher oder als NH_3 , NO_2 usw. entweicht, während vorhandene anorg. Stoffe als Asche zurückbleiben.

Flüchtige organ. Verb. bei Luftabschluß erhitzt schmelzen oder destillieren oder sublimieren unzersetzt, wenn ihre Zersetzungstemp. höher liegt als ihr Schmelzpunkt, bzw. Siedepunkt; im anderen Falle können viele organ. Verb. im Vakuum unzersetzt destillieren.

Manche flüchtige Verb. erleiden beim Erhitzen eine intramolekulare Umlagerung (S. 350) oder polymerisieren sich; manche werden wenig tiefgehend zersetzt, z. B. unter Bild. von Anhydriden oder Abspaltung von CO_2 .

Durch Erhitzen ohne weitgehende Spaltung, meist nur unter CO_2 -Abgabe, entstehende Verb. führen oft das Vorwort Brenz- oder Pyro-

Leitet man unzersetzt flücht. org. Verb. als Dämpfe durch glühende Röhren oder über elekt. glühende Metallfäden, so entstehen, meistens unter Abscheidung von Kohle, C-reichere Verb., namentlich durch Vereinigung vorher nicht miteinander verbundener C-Atome.

Solche Vorgänge (pyrogene Synthesen, Pyrokondensationen) erfolgen auch in den glühenden Retorten der Gasfabriken u. führen zu den zahlreichen Verb. des Steinkohlenteers (s. S. 353, Urteer).

Erhitzt man nichtflüchtige, org. Verb. bei Luftabschluß (sog. trockne Dest.), so gruppieren sich ihre Elemente anders u. es entstehen neben CO_2 , CO , H_2O usw. zahlreiche flüchtige organ. Verb. u. Kohle.

Die dabei entstehenden Verb. lassen sich teilweise in gekühlten Vorlagen verdichten, teilweise bleiben sie in Gasform. Das Verdichtete besteht aus zwei Schichten, von denen die obere aus W. besteht, welches versch.

Verb. gelöst enthält, während die untere von feinverteilter Kohle usw. dunkel gefärbte, dicke Flüss. Teer heißt; derselbe wird zuerst durch fraktionierte Dest. in einfachere Gemenge, sog. Teeröle, zerlegt, aus denen dann ebenso deren einzelnen org. Bestandteile abgeschieden werden.

Bei der trocknen Dest. fossiler Kohlen (z. B. bei der Leuchtgasdarst. u. in den Kokereien) erhält man die Zersetzungsprodukte als Leuchtgas, ferner eine wäss., alkalische Flüss., welche namentlich NH_3 u. org. Derivate desselben enthält (Gaswasser S. 194), sowie den Teer; der Rückstand der Dest. ist unreiner Kohlenstoff u. heißt Koks.

Leuchtgas enthält etwa 50 Proz. H, 30 Proz. K.W. der Methan-, Äthylen-, Acetylen- u. zyklischen Reihe, etwas CO , CO_2 u. CS_2 , Luft u. Wasserdampf, ferner NH_3 , H_2S , SO_2 , HCN , welche vor dem Gebrauch des Gases durch Leiten über noch feuchtes Ferrihydroxyd entfernt werden (Gasreinigungsmasse, Lamingsche Masse, hergestellt aus Ferrosulfat, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. Sägespänen). Ölgas, Fettgas, Blaugas (nach dem Erfinder benannt) aus Teerölen oder Pflanzenfetten durch trockne Dest. erhalten, ist im Gegensatz zu Kohlenleuchtgas leicht durch Druck zu verflüssigen u. kommt in eisernen Zylindern, namentlich zur Beleuchtung der Eisenbahnzüge, in den Handel.

Gew. Steinkohlenteer entsteht beim Erhitzen der Kohlen auf über 1000° u. bildet eine braunschwarze Flüss. (Pix Lithanthracis), welche gereinigt als Anthrasol auch med. Anw. findet. Er besteht fast nur aus zykl. Verb.; durch frakt. Dest. wird er in seine Bestandteile zerlegt (s. isozykl. K.W.).

Die dabei zurückbleibende, schwarze Masse heißt, wenn fest Hartpech, wenn dickflüssig Teerasphalt; sie dient zur Darst. von Asphaltlack, Dachpappe, Briketts, Ruß usw.

Tieftemperaturteer oder Urteer entsteht beim Erhitzen der Kohlen auf 300° – 500° u. bildet eine dicke, gelbrote Flüss., welche fast nur aus ges. aliph. flüss. u. festen K.W. besteht u. daher dem Rohpetroleum nahe steht; diese K.W. (namentlich Acetylen, C_2H_2 s. dieses), sind die primären Produkte der Kohlendest., aus denen dann bei höherer Temp. die zykl. Verb. des gew. Steinkohlenteers entstehen (S. 352).

Bei der trocknen Dest. des Holzes erhält man dieselben Gase wie bei der Steinkohlendest., ferner eine wäss., saure Flüss. (rohen Holzessig), welche Essigsäure, Holzgeist, Aceton, Methylamin, enthält, sowie Holzteer.

Der Rückstand der Dest. ist unreiner Kohlenstoff u. heißt Holzkohle. Holzteer (z. B. Buchen-, Birken-, Nadelholzteer) enthält zykl. u. aliph. K.W., Phenole u. Kreosot. *Pix liquida, eine schwarzbraune Flüss., wird durch trockne Dest. von Nadelhölzern gewonnen; derselbe ist lösl. in Wg., wenig lösl. in W. (*Aqua Picis).

Holzteer wird durch frakt. Dest. in schweres u. leichtes Teeröl getrennt; ersteres dient als Schmieröl u. zur Kreosotdarst., letzteres als Terpentinersatz.

Die bei der frakt. Dest. des Holzkohlenteers zurückbleibende schwarze Masse heißt Schiffspech, Schusterpech.

Bei der trocknen Dest. von Torf, Braunkohlen u. bituminösen (d. h. teerhaltigen) **Schiefern** (der sog. Schwelerei) erhält man dieselben Gase wie bei der Steinkohlendest.; der erhaltene Teer besteht namentlich aus aliph. K.W. u. ist das Hauptmaterial zu deren Darst. Den Rückstand der Dest. bilden die ohne Flamme u. Rauch brennenden Grudekoks.

Ein in Tirol vorkommender, versteinerte Fische führender, teeriger Schiefer liefert einen Teer, der Schwefel als Thiophen u. dessen Homologe enthält; mit H_2SO_4 behandelt bildet er die in ihrer Konstit. unbekanntes Ichthyolsulfonsäure $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{S}(\text{SO}_3\text{H})_2$, deren Salze med. Anw. finden, z. B. das Ammoniumsalz als Ichthyol, das Silbersalz als Ichthargan u. Ichthargol.

Ähnliche Produkte sind Isarol, Ichden, Ichthammon, Desichthyol, Ichthynat, Ichthyoidin, Ichthyopan, Tumenol usw.

Bei der trocknen Dest. von Knochen, Horn, Hufen usw. erhält man eine namentlich Ammoniumcarbonat u. Methylamin enth. wäss. Flüss. (S. 255),

ferner eine teerartige Flüss., das rohe oder stinkende Tieröl (*Oleum animale foetidum*); es enthält namentlich Pyridin- u. Chinolinbasen, Pyrrol u. dessen Homologe; durch Rektifikation desselben erhält man das Knochen-teeröl, Hirschhornöl, Tieröl (*Oleum animale Dippelii*).

Die zurückbleibende Knochenkohle findet techn. Anw. (S. 228).

Bei der trocknen Dest. von Harzen erhält man namentlich flüss. Terpene u. Naphthene, C_nH_{2n} ; so aus Kolophonium gewonnene Flüss. heißen Harz-essenz, Harzgeist, Harzöl, Pinolin u. dienen als Schmiermittel (Codöle), Terpentinersatz.

Der Rückstand der Dest. heißt Schmiedepech.

Bei der trocknen Dest. von Melassenschlempe, d. h. der vergorenen oder entzuckerten Melasse (s. Rohrzucker), werden Trimethylamin, bzw. Blausäure u. NH_3 , als Gase erhalten, während das flüss. Dest. dieselben Produkte wie bei der trocknen Dest. der Knochen enthält.

Der Rückstand der Dest. liefert nach dem Glühen rohe Pottasche (S. 246).

6. Einwirkung von Licht und Elektrizität.

Licht vermag Spaltung, Umsetzung, Umlagerung u. Synthese von C-Verb. zu veranlassen (s. Methan, Benzol, cykl. Halogenderivate u. S. 133).

Elektrizität bewirkt, teils durch Umwandlung in hohe Temp., teils durch Umwandlung in chem. Energie, Spaltung usw. (s. oben u. S. 122).

7. Einwirkung von Fermenten.

Fermente nennt man org. Stoffe, welche befähigt sind, die chem. Umsetzung größerer Mengen gewisser org. Verb. zu bewirken, ohne dabei selbst eine Zersetzung zu erleiden; sie sind also org. Katalysatoren (S. 112).

Ungeformte Fermente oder Enzyme stehen chem. den Eiweißstoffen nahe (s. diese); sie werden von best. niederen Pilzarten ausgeschieden oder sind Produkte lebender Zellen der Tiere u. Pflanzen, z. B. der Speicheldrüsen, des Pankreas usw.; sie zerlegen nur best. Mengen des betr. Stoffes u. ihre Wirkung ist eine hydrolytische Spaltung (S. 164).

Auch einige synthetische Vorgänge sind mit Enzymen bewirkt worden, z. B. die Synthese des Amygdalins (s. Blausäure). Zwischen Enzymen u. den durch sie spaltbaren org. Verb. müssen Beziehungen in bezug auf die Konfiguration der Mol. bestehen, da jedes Enzym nur auf Verb. bestimmter Konfiguration einwirkt; sie müssen zueinander passen wie Schloß u. Schlüssel.

Viele Nahrungs- u. Genußmittel werden erst mit Hilfe von Enzymen aus den betr. Rohprodukten erhalten, z. B. Brot, Bier, Wein, Kefir, Kumys, Yoghurt, Tee, Tabak, Kaffee, Vanille usw., u. nur unter Mitwirkung von Fermenten erfolgt die Verdauung u. Oxydation der Nahrung im Tierkörper.

Geformte oder organisierte Fermente nennt man niedere Pilzarten (Mikroorganismen), von denen kleine Mengen große Mengen best. org. Stoffe spalten, da sich die betr. Pilze während des Prozesses rasch vermehren; zu ihrer Vermehrung u. Lebensfähigkeit ist die Anwesenheit org. Stickstoffverb., anorg. Salze u. meist auch von O nötig; ihre Wirkung beruht auf von ihnen erzeugten Enzymen; sie werden als Spaltpilze (Bakterien, Bazillen) u. Sproßpilze unterschieden.

Gärung im weiteren Sinne heißt die durch niedere Pilzarten, bzw. durch deren Enzyme, erfolgende Spaltung org. Verb. in einfachere Verb.; sie umfaßt die Prozesse der Gärung der Zuckerarten, der Essiggärung, der Fäulnis, Verwesung, Vermoderung, u. ist meistens von Gas- u. Wärme-entw. begleitet. Auch diese Vorgänge sind hydrolytische Spaltungen (S. 164), denen häufig Oxydationen folgen.

Gärung im engeren Sinne oder eigentliche Gärung nennt man den Zerfall der Zuckerarten u. unterscheidet nach den dabei entstehenden Hauptprodukten die Alkohol-, Glycerin-, Zitronensäure-, Buttersäure-, Milchsäure- u. schleimige Gärung.

Die Zuckerarten sind rein unveränderlich, werden aber durch organisierte Fermente in einfachere Verb. gespalten, wenn die unten angeführten, allg. Bedingungen vorhanden sind, sowie eine best. Verdünnung der Lös., Anwesenheit von Eiweißstoffen u. anorg. Salzen; deshalb gehen zuckerhaltige Pflanzensäfte an der Luft von selbst in Gärung über, konz. (eingedampfte) aber nicht.

Sproßpilze erzeugen die Alkoholgärung, gewisse Spaltpilze die Fäulnis u. Verwesung, sowie best. Gärungen (s. Milchsäure) u. ferner Oxydationen durch Übertragung des Luftsauerstoffs (s. Nitrate, Essig).

In säurefreiem oder schwach alkalischem Nährboden gedeihen Spaltpilze, in schwachsaurem nur Sproßpilze; Schimmelpilze unterstützen die Spaltpilze, indem sie in starksaurem Nährboden bei Gegenwart von O gedeihen u. durch Zerstörung der Säuren den Nährboden wieder für Spaltpilze zugänglich machen.

Allg. Bedingungen für Eintreten der Gärung sind: Gegenwart von W., entspr. Nährstoffen u. Temp., da bei 0° die Pilze sich nicht entwickeln, bei 100° aber meist absterben (Sterilisieren, Pasteurisieren); ferner Abwesenheit von fäulniswidrigen oder gärungshemmenden (antiseptischen oder antizymatischen) Mitteln, wie Borsäure, Chlor, Metallsalze, Salicylsäure, Flußsäure, Schwefeldioxyd, Schwefelkohlenstoff, Gerbstoff, Phenole usw.; hierher gehören auch Wg., Kochsalz, Zucker, weil sie die Pilze durch Wasserentziehung abtöten.

Fäulnis heißt die mit Bild. flüchtiger, übelriechender Stoffe (H_2S , NH_3 , Kohlenwasserstoffen, Aminen, Indol, Skatol, Fettsäuren) verbundene Zersetzung best. org. stickstoffhaltiger Stoffe, namentlich der Eiweißstoffe, durch anaerobe Spaltpilze; sie tritt bei O-Mangel, also in tieferen Schichten der Erde auf u. ist meist ein Reduktionsprozeß; Fäulnisprodukte sind im allgemeinen nicht versch. von Zersetzungsprodukten, welche bei der Einw. von Säuren oder Alkalien auf die betr. org. Stoffe entstehen (s. Eiweißstoffe).

Verwesung nennt man die unter stetem Luftzutritt erfolgende Zersetzung org., stickstoffhaltiger Verb. durch aerobe Spaltpilze bis zu den Endprodukten CO_2 , H_2O , NH_3 (bzw. zu Nitraten u. Sulfaten u. Asche).

Sie ist also ein Oxydationsprozeß; während bei Fäulnis wegen Mangel an O stets kohlenstoffreiche Massen zurückbleiben, endigt die Verwesung, allerdings oft erst nach langer Zeit, mit dem völligen Verschwinden der org. Substanz.

Vermoderung nennt man die durch anaerobe Spaltpilze sehr langsam erfolgende Zersetzung der Pflanzen, namentlich in Mooren u. Sümpfen; sie führt im Laufe geologischer Zeiten zur Bild. der Braun- u. Steinkohlen unter Entw. von CO_2 u. CH_4 (Sumpfgas).

Humussubstanzen (Melanoïdine) nennt man die braunen oder schwarzen, amorphen, reduzierenden Stoffe, welche bei der Vermoderung von Pflanzen auftreten, sowie bei der Einwirk. starker Säuren oder Basen auf Kohlenhydrate (Zellulose, Zucker), Eiweiß usw. Sie sind geruch- u. geschmacklos, absorbieren aus der Luft begierig W. u. NH_3 , sowie aus Salzlös. die betr. Salze u. sind daher wichtige Nährmittel für die Pflanzen.

Sie finden sich in der Ackererde, Braunkohle, im Torfe, faulen Holze, in vielen Quellw. u. deren gelbbraunem Bodensatze usw.; sie sind zum Teil stickstoffhaltig u. indifferent oder schwache Säuren; letztere können leicht den vorerwähnten Stoffen durch verd. Alkalilauge entzogen u. aus den so erhaltenen, braunen Lös. zum Teil wieder durch Säuren gefällt werden.

Über die chem. Natur der Humusstoffe ist wenig bekannt; sie scheinen teils den Kohlenhydraten, teils den Oxybenzolen u. Furanen nahe zu stehen.

Die Humusstoffe Humin, $C_{40}H_{30}O_{15}$, Ulmin, $C_{20}H_{14}O_7$, Huminsäure, $C_{20}H_{12}O_6$, Ulminsäure, $C_{20}H_{14}O_6$, Geïnsäure, $C_{20}H_{12}O_7$, Quellsäure, $C_{20}H_{12}O_8$, Quellsatzsäure, $C_{24}H_{12}O_{12}$, sind keine chem. Individuen.

Allgemeines über organ. Verb. u. deren Benennung.

Die Verb. des Kohlenstoffs stehen zueinander in näherer Beziehung wie die Verb. anderer Elemente; sie sind, außer den Säuren u. Salzen, in Lös. nicht in Ionen dissoziiert, weshalb ihre Reaktionen zumeist langsam u. unvollständig, d. h. nur bis zu einem gewissen Gleichgew., verlaufen u. daher die theoret. zu erwartenden Endprodukte einer Reaktion meist quantit. nicht erreicht werden (S. 107 u. S. 109).

In ihrem allgem. Verhalten gegen chem. u. physik. Angriffe zeigen org. Verb. größte Übereinstimmung, wie schon bei der Zersetzung u. Bild. derselben gezeigt wurde (S. 347); die Einw. von Wärme ist tiefgreifend u. ebenso von Fermenten, die aber, im Gegensatz zu anorg. Katalysatoren, fast nur spaltend wirken.

Nur wenige C-ärmere Verb. treten als Gase auf, z. B. einige K.W. u. deren Halogenderivate, Methyläther, Formaldehyd, Dicyan, einige Amine, Arsine usw.; mit Zunahme des C-Gehalts nimmt das Auftreten in fester, bzw. krist. Formart zu; fast alle org. Verb. sind lösl. in Wg., Ä., Chloroform, Benzol usw., die Löslichkeit in W. nimmt mit Zunahme des C-Gehalts ab, Halogenderivate sind meist unl. in W.

Die Ermittlung der Molekelformel u. Konstit. ist leichter wie bei anorg. Verb. u. von größerer Bedeutung wegen des Auftretens zahlreicher Isomeren, auch gestattet die Kenntnis der Konstit. eine übersichtliche Einteilung der enormen Anzahl org. Verb. in aliph. u. cykl. Verb., bzw. in vier Hauptklassen u. deren weitere Einteilung in homologe Reihen (S. 331).

Die Beziehungen zwischen den physik. u. chem. Eigensch. org. Verb. u. deren Konstit. wurden schon S. 89 besprochen.

Aliph. Verb. sind im allgemeinen gegen chem. u. physik. Einflüsse beständiger wie cykl. Verb.; letztere enthalten meist, wie unges. aliph. Verb., Doppelbindungen einiger C-Atome u. können dann sowohl Substitutions- wie Additionsverb. bilden, die Addition findet aber schwerer statt u. die Produkte zeigen große Neigung, wieder in die ursprüngliche unges. Verb. überzugehen; cykl. Verb. mit aliph. Seitengruppen zeigen die Isomeren u. alle anderen Eigensch. beider Klassen.

Alle aliph. Verb. lassen sich theoretisch von Methan, CH_4 , durch Substit. ableiten u. die meisten cykl. Verb. vom Benzol, C_6H_6 ; letztere Verb. sind wieder leicht in Benzol oder nahe Derivate desselben überführbar u. unterscheiden sich von den aliph. Verb. namentlich durch ihr Verhalten gegen H_2SO_4 u. HNO_3 , die Oxydierbarkeit ihrer aliph. Seitenketten u. die Beständigkeit solcher Halogenverb., welche das Halogen am Benzolring enthalten.

Die Benennung org. Verb. wird bei deren Hauptklassen betrachtet; wie bei anorg. Verb. werden auch hier oft noch Trivialnamen gebraucht, z. B. Holzgeist, Weingeist, Ameisensäure, Blausäure, Anilin, Skatol, oder Namen, die von verlassenen chem. Anschauungen stammen, z. B. Chloroform, Mercaptan, Nitroglycerin, Carbonsäure.

Einteilung.

Um die große Zahl org. Verb. einzuteilen, geht man von deren Konstit. aus, nach der sich vier Hauptklassen unterscheiden lassen.

Verb. unbekannter Konstitution nehmen mit den Fortschritten der Chemie immer mehr ab u. sind nachfolgend bei den Verb. bekannter Konst. eingereiht, da ihre Konst. fast stets so weit erforscht ist, daß man sie einer der erwähnten vier Klassen zuweisen kann.

1. Aliphatische Verb. sind solche Verb., deren Mol. ungeschlossene Atomketten enthalten, welche entweder nur aus C-Atomen oder aus C-Atomen u. anderen Atomen bestehen (S. 330).

Sie heißen aliphatische Verb. (veraltet Fettkörper), weil die Fette (aleiphas, Fett) in diese Klasse gehören, ferner azyklische oder katenische Verb., weil sie ungeschlossene C-Atomketten enthalten, Methanderivate, weil man sie durch Substitution von Methan, CH_4 , ableiten kann.

2. Isokarbozyklische oder isozyklische Verb. sind solche Verb., deren Mol. eine oder mehrere ringförmig geschlossene Atomketten (Atomringe) enthalten, die nur aus C-Atomen bestehen (S. 331).

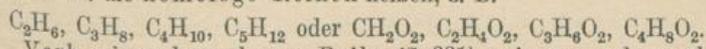
Sie heißen auch homokarbozykl. oder karbozykl. Verb. u. von früher her aromatische Verb., da namentlich diese Verb. aromatisch riechen.

3. Heterokarbozyklische oder heterozyklische Verb. sind solche Verb., deren Mol. eine oder mehrere ringförmig geschlossene Atomketten (Atomringe) enthalten, in denen neben C-Atomen auch ein oder mehrere andere, mehrwertige Atome vorhanden sind (S. 331).

4. Alikarbozyklische oder alizyklische Verb. sind solche Verb., die ebenfalls eine oder mehrere ringförmig geschlossene Atomketten aus C-Atomen oder aus C-Atomen nebst anderen Atomen enthalten; während aber bei den iso- u. heterokarbozykl. Verb. sich höchstens je ein einwertiges Atom usw. an jedes C-Atom des Ringes anlagern kann, hat bei den alizykl. Verb., durch teilweisen oder ganzen Übergang der Doppelbindungen der Ring-C-Atome in einfache Bindungen, die Anlagerung von Atomen usw. in größerer Zahl stattgefunden (S. 331, Fig. 1).

Sie heißen alikarbozykl. Verb., weil sie in ihrem chem. Verhalten den aliph. Verb. nahe stehen u. werden, außer ihren K.W. u. einigen Gruppen bildenden Derivaten, bei den aliph. oder iso- oder heterokarbozykl. Verb., von denen sie sich ableiten, besprochen.

Die 4 Hauptgruppen lassen sich nach ihrer speziellen Konstit. in kleinere Gruppen fassen, deren einzelne Glieder stets um eine C-H_2 -Gruppe zunehmen u. die homologe Reihen heißen, z. B.



Verb. einer homologen Reihe (S. 331) zeigen analoge chem. Eigensch., so daß das Studium einer einzigen Verb. der Reihe zur Kenntnis der allgem. chem. Eigensch. aller anderen Verb. der Reihe genügt u. die Eigensch. eines fehlenden Gliedes der Reihe sich aus den benachbarten vorhersagen lassen.

Außer zu homologen Reihen kann man org. Verb. auch zu heterologen Reihen anordnen, welche solche Verb. mit gleichviel C-Atomen umfassen, welche aus einander entstehen können, z. B. $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{-Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{-OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{-O} \rightarrow \text{CH(OH)-O}$; durch Untereinanderstellen heterologer Reihen nach ihrer Zunahme an je eine CH_2 -Gruppe ergeben sich zugleich die homologen Reihen.

Zur Unterrichtung über alle bekannten C-Verb. dient das „Lexikon der Kohlenstoffverb. von M. M. Richter“, welches die Namen u. Formeln von über 180 000 org. Verb. enthält; die Anordnung der Verb. geht hier von deren empirischen Molekularformeln (Bruttoformeln) aus u. ordnet danach die C-Verb. nach der Anzahl der C-Atome u. nach den vorhandenen Elementen in der Reihenfolge H, O, N, Cl, Br, J, F, S, P usw. u. schließlich nach der Zahl der Atome dieser Elemente in der Mol., z. B. $\text{CH}_4, \text{CH}_2\text{O}, \text{CHN}, \text{CH}_3\text{Cl}, \text{CHNS}$, dann $\text{CH}_2\text{O}_2, \text{CH}_2\text{N}(\text{NH}_2\text{-CH}_3), \text{CH}_2\text{Cl}_2$ usw., dann $\text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_4\text{O}, \text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CN-CH}_3), \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ usw.