

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Organisch-chemische Experimentierkunst

Weygand, Conrad

Leipzig, 1938

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	III
---------------	-----

Erster Teil:

Materialien und Operationen

A. Materialien

I. Materialien für Reaktionsgefäße	1
Glas (1), Porzellan und andere keramische Massen (2), Metalle (2)	
II. Materialien für Verbindungen	3
Kork, Kautschuk (3), Schliffe (4), Kitten, Dichtungsmittel (5)	
III. Materialien für Aufbauten	7
Stative und Stativteile (7), Sonstiges (8)	

B. Operationen

I. Vorbereitende und unterstützende Operationen	10
Zerkleinern, Sieben, Sichten (10), Rühren (11), Schütteln (14)	
II. Herstellung, Messung und Regelung der Temperatur	15
1. Heizmittel, Gasheizung (15), Elektrische Heizung (16), Dampfheizung (17), Behelfmäßige Heizung (17); 2. Heizmethoden, Schutzmaßnahmen, Heizgefäße (18), Heizbäder (19); 3. Kühlmittel (22); 4. Kühlmethoden (23); 5. Temperaturmessung, Flüssigkeitsthermometer (25), Elektrische Temperaturmessung (28); 6. Temperaturregelung (29)	
III. Herstellung, Messung und Regelung des Drucks	31
1. Überdruck (31); 2. Unterdruck, Wasserstrahlpumpen (31), Ölpumpen (33), Quecksilberpumpen (34); 3. Druckmessung (37); 4. Druckregelung (39); 5. Vakuumtechnik (39)	
IV. Allgemeine chemische Operationen	41
1. Kochen, Allgemeines (41), Kochen am Rückflußkühler (42), Erhitzen unter Druck (45), Autoklaven (46); 2. Abdampfen und Einengen (48); 3. Glühen (50); 4. Trocknen, Trocknen von festen Stoffen (51), Trocknen von Flüssigkeiten und Lösungen (56), Trocknen von Geräten (58)	
V. Reinigungs- und Trennungsoperationen	59
1. Allgemeines (59); 2. Trennung fester Stoffe von festen Stoffen, Extrahieren, Macerieren, Perkolieren (61); 3. Trennung flüssiger und gelöster Stoffe von Flüssigkeiten, Perforieren, Verteilen, Ausschütteln (64), Lösungsmittel (66), Technik (66), Perforieren (69), Dialysieren (73), Adsorbieren (74); 4. Trennung fester Stoffe von Flüssigkeiten und Lösungen, Abfiltrieren (76), Filtrieren an der Wasserstrahlpumpe (77), in der Wärme und in der Kälte (79), unter Überdruck (80), Membranfilter (80), luft- bzw. feuchtigkeitsempfindliche Stoffe (81), Dekantieren, Abhebern (83), Zentrifugieren (83); 5. Umkristallisieren, Umlösen, Auswahl des Lösungsmittels (84); 6. Umkristallisieren aus heißen Lösungsmitteln, Herstellung der Lösungen (85), Filtrieren der Lösungen (87), Kristallausscheidung (88), Sammeln und Auswaschen der Kristalle (89), Klären und Entfärben (91), Umkristallisieren kleiner Mengen (92); 7. Umlösen (95); 8. Aussalzen (96); 9. Destillieren, Allgemeines (97), Destillation bei Atmosphärendruck (98), Fraktionierte	

	Seite
Destillation (100), Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe und bei etwa 2 mm (105), Hochvakuumdestillation (110), Destillieren und Fraktionieren kleiner Mengen (112), Wasserdampfdestillation (113); 10. Sublimieren (114)	
VI. Reindarstellung und Trocknung der Lösungsmittel und Gase	116
1. Reinigung, Trocknung und Prüfung der Lösungsmittel (116); 2. Darstellung der Gase im Laboratorium, Geräte (126), Darstellung reiner Gase (127), Trocknen der Gase (134); 3. Industriegase (136)	

Zweiter Teil:

Reaktionen

Einleitung und Überblick	139
---------------------------------------	------------

Die Herstellung der Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen

I. Herstellung der C—H-Bindungen durch Anlagerung	141
A. Anlagerung von Wasserstoff an die C—C-Mehrfachbindungen	141
1. Anlagerung an Äthylenbindungen, aromatische und heterocyclische Systeme, Methoden zur Darstellung naszierenden Wasserstoffs (142), Beispiele für die Hydrierung mit naszierendem Wasserstoff (144); 2. Katalytische Hydrierung, Wasserstoffquellen (148), Aufbewahrung und Abmessung des Wasserstoffs (148), Katalysatoren (150); 3. Hydrierverfahren (155); 4. Spezifische Wirkung bei der Hydrierung (157); Beispiele zur katalytischen Hydrierung (159); 5. Anlagerung von Wasserstoff an die Acetylenbindungen (165)	
B. Anlagerung von Wasserstoff an Radikale und alicyclische Systeme	167
C. Atomarer Wasserstoff	168
D. Anlagerung von Wasserstoff an die C—O-Bindungen	169
Reduktion der Aldehyde und Ketone zu Alkoholen (169), Beispiele (170)	
II. Herstellung der C—H-Bindungen durch Austausch	174
A. Austausch von Halogen gegen Wasserstoff	174
1. Halogen an der einfachen Bindung, Direkter Austausch (175), Nebenreaktionen (177), Austausch über Grignardverbindungen (178); 2. Halogen an der C—C-Mehrfachbindung (178); 3. Halogen in anderer Bindung (179)	
B. Austausch von Sauerstoff gegen Wasserstoff	180
1. Austausch der Hydroxylgruppe, Mit Jodwasserstoffsäure (180), mit naszierendem Wasserstoff (180); 2. Austausch von Carbonylsauerstoff, Reduktion nach Clemmensen (182), Reduktion nach Wolff-Kishner (185); 3. Austausch von Sauerstoff in der Carboxyl- und Carboxäthylgruppe, Reduktion der Carboxylgruppe (186)	
C. Austausch von dreiwertigem Stickstoff gegen Wasserstoff	188
1. Aminogruppen (188); 2. Andere Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs (189)	
D. Austausch der Sulfogruppe gegen Wasserstoff	190

Die Herstellung der Kohlenstoff-Halogenbindungen

I. Durch Anlagerung	191
A. Anlagerung von elementarem Halogen an die C—C-Mehrfachbindungen	191
1. Anlagerung an Äthylenbindungen und aromatische Systeme (191), Beispiele (193); 2. Anlagerung an Acetylenbindungen (195)	
B. Anlagerung von Halogenwasserstoff an die C—C-Mehrfachbindungen	196
1. Anlagerung an Äthylenbindungen (196); 2. an Acetylenbindungen (198)	
C. Anlagerung von Halogen an Radikale	199
D. Anlagerung von unterhalogenigen Säuren an Äthylenbindungen	199
II. Durch Austausch	200
A. Austausch von Wasserstoff gegen Halogen	200
Allgemeines (200), Halogenüberträger (203), Temperatur und Licht (204), Präparatives zur Chlorierung und Bromierung (205)	

1. Chlorieren und Bromieren der aromatischen Kohlenwasserstoffe (206); 2. der Carbonsäuren (207); 3. der Ketone und Aldehyde (210); 4. der Äther (213); 5. der Phenole und Amine (214); 6. Chlorieren mit unterchloriger und Bromieren mit unterbromiger Säure (215); 7. Jodieren (216); 8. Fluorieren (219)	
B. Austausch von Halogenatomen gegen Halogen	220
C. Austausch der Hydroxylgruppe und des Carbonylsauerstoffs gegen Halogen 1. Alkoholische Hydroxylgruppen (222); 2. Phenolhydroxyl (227); 3. Carbon- säurehydroxyl (227)	222
D. Austausch von Stickstoff gegen Halogen	232
Diazoniumverbindungen (232), Darstellung von Jodiden (237), Bromiden (238), Chloriden (239), Nitrilen (240), Fluoriden (241)	
E. Austausch von Quecksilber gegen Halogen	243

Die Herstellung der Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen

I. Durch Anlagerung	245
A. Anlagerung von Sauerstoff an die Äthylenbindung	245
1. Molekularer Sauerstoff (246); 2. Ozon (247); 3. Oxidverbindungen, Äthylen- oxyde (247)	
B. Anlagerung von Wasser an die C—C-Mehrfachbindungen	249
1. Anlagerung von Wasser an die Äthylenbindungen (249); 2. Anlagerung von Wasser an die Acetylenbindung (250)	
C. Anlagerung von Hydroxylgruppen an die Äthylenbindung	251
D. Addition von sauerstoffhaltigen Verbindungen an C—C-Mehrfachbindungen .	252
E. Anlagerung von organischen Verbindungen an das Sauerstoffmolekül	254
II. Durch Austausch unter Bildung von Hydroxyl- und Carbonylgruppen	256
A. Austausch von Wasserstoff gegen Sauerstoff	256
1. Austausch von Wasserstoff gegen die Hydroxylgruppe (256); 2. gegen Carbonylsauerstoff (258); 3. gegen Carboxylsauerstoff (261); 4. Dehydrierung von Alkoholen zu Carbonylverbindungen; zu Aldehyden (265), zu Ketonen (269), zu Aldehyd- und Ketonalkoholen (272); 5. Oxydation von Alkoholen und Aldehyden zu Carbonsäuren (274); 6. Cannizzaro-Reaktion der Aldehyde (276)	
B. Austausch von Halogen gegen Sauerstoff	277
1. Austausch von Halogen gegen die Hydroxylgruppe (277); 2. gegen Carbonyl- sauerstoff (278); 3. gegen Carboxylsauerstoff (280)	
C. Austausch von Stickstoff gegen Sauerstoff	280
1. Austausch von Aminogruppen gegen die Hydroxylgruppe (280); 2. Aus- tausch von Stickstoff gegen Carbonylsauerstoff (282); 3. Austausch von Stick- stoff gegen Carboxylsauerstoff; Verseifung der Nitrile zu Carbonsäuren (283)	
D. Austausch der Sulfogruppe gegen die Hydroxylgruppe	284
III. Durch Austausch unter Bildung weiterer C—O-Bindungen, Äther, Ester Acetale, Säureanhydride	285
A. Die Ätherbindung	285
1. Offene Äther (285); 2. Cyclische Äther (290)	
B. Die Esterbindung	293
1. Veresterung der Carbonsäuren; freiwillige Wasserabspaltung (293), kataly- tische Veresterung (297), saure Ester (298), besondere Methoden (299); 2. Veresterung von Alkoholen und Phenolen, Acylieren (303); 3. Ester- bildung aus Aldehyden durch Dimerisation (307)	
Acetalisieren	308
C. Säureanhydride	311
1. Durch direkte Wasserabspaltung (312); 2. Durch doppelte Umsetzung (313)	

	Seite
Die Lösung der Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen	
A. Die Lösung der Ätherbindung	315
B. Die Aufspaltung der Esterbindung	317
1. Verseifung der Ester (317); 2. Umesterung (319)	
C. Verseifung der Acetale und der Orthoester	320
Die Herstellung der Kohlenstoffbindungen des dreiwertigen Stickstoffs	
I. Amine	323
A. Primäre Amine	323
1. Durch Anlagerung von Ammoniak an die Äthylenbindung (323); 2. Durch Austausch, Austausch von Wasserstoff (323), von Halogen (324), von Hydroxyl (331), von anderen Gruppen (332); 3. Durch Reduktion stickstoffhaltiger Verbindungen, Nitrogruppe (333), Reduktionsmittel und Methoden (333), Partielle Reduktion von Polynitroverbindungen (337), Nitrosogruppe (338), Oxime (338), Säureamide (341), Nitrile (341), Azoverbindungen (343); 4. Sonstige Methoden (344)	
B. Sekundäre Amine	347
1. Durch Anlagerung an die Äthylenbindung (347); 2. Durch Austausch, aus Halogeniden (347), durch Hydrolyse von Nitrosaminen (348)	
C. Tertiäre Amine	349
D. Rein aromatische Amine	352
Reinigung aromatischer Amine	353
II. Hydrazine	354
A. Hydrazine mit freier Aminogruppe	354
1. Durch Anlagerung (354); 2. Durch Austausch (354); 3. Durch Reduktion von Nitrosaminen (355), von Diazoniumverbindungen (356)	
B. Hydrazine ohne freie Aminogruppe	357
1. Durch Austausch (357), 2. Durch Reduktion (359)	
III. Diazotate, Azo- und Azoxyverbindungen	360
A. Diazotate	361
B. Azoverbindungen	362
1. Durch Dehydrierung von Hydrazinen (362), 2. Durch direkte Reduktion von Nitroverbindungen (363)	
IV. Imine und Schiffsche Basen	365
V. Hydrazone, Semicarbazone, Phenylhydrazone	367
VI. Nitrile	368
VII. Nitrosoverbindungen	369
A. Nitrosogruppe am Kohlenstoffgerüst	369
B. Nitrosogruppe am Stickstoff	373
VIII. Hydroxylamine	374
IX. Oxime	376
Aldoxime, Ketoxime (376), Isonitrosoverbindungen (378)	
X. Stickstoffderivate der Carbonsäuren, Säureamide	381
1. Durch Wasserabspaltung aus Ammoniumsalzen (381); 2. Durch Wasseranlagerung an Nitrile (382), 3. aus Säureanhydriden, Halogeniden und Estern (383)	
Die Lösung der Kohlenstoff-Stickstoffbindungen	
Abbau heterocyclischer Systeme	385
Die Herstellung der Kohlenstoffbindungen des fünfwertigen Stickstoffs	
Nitroverbindungen	387
A. Nitrogruppen durch Anlagerung	387
B. Nitrogruppen durch Austausch	388
1. Austausch von Wasserstoff gegen die Nitrogruppe, Nitrieren (388), Nitrierungsmittel (389), Nitriermethoden (392), Einfluß von Substituenten (392),	

besondere Methoden (394); 2. Austausch von aliphatisch gebundenem Halogen gegen die Nitrogruppe (398); 3. Austausch von Alkylgruppen (400); 4. Austausch der Sulfogruppe (400); 5. Austausch von Carboxyl (400); 6. Austausch der Diazoniumgruppe (400); 7. Austausch von Hydroxyl (401)

Die Kohlenstoffbindungen des zweiwertigen Schwefels

1. Sulphydriilverbindungen, Mercaptane (402), 2. Thioäther (403); 3. Disulfide (404); 4. Thioaldehyde und Ketone (405); 5. Thiocarbonsäuren und Dithiocarbonsäuren (406); 6. Schwefelhaltige Heterocyklen (407)

Die Kohlenstoffverbindungen des sechswertigen Schwefels

A. Aliphatische Sulfosäuren	408
B. Aromatische Sulfosäuren	409

Die Herstellung der Kohlenstoff-Mehrfachbindungen am Gerüst

I. Die Äthylenbindungen	416
A. Isolierte Äthylenbindungen	416
1. Halogenentzug (416); 2. Abspaltung von Halogenwasserstoff (418); 3. von Wasser aus Alkoholen (419); 4. von Ammoniak aus Amininen (424)	
B. Konjugierte Doppelbindungen	424
II. Die Herstellung der Acetylenbindungen	426
III. Die Herstellung der Allenbindung	429

Die Neubildung der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen

Erster Abschnitt: Durch Anlagerung

I. Die einfachen Bindungen	431
A. Nur Wasserstoff an der neuen Bindung	431
1. Anlagerung an die Äthylenbindung (431); 2. Polymerisation von Äthylen-derivaten (432); 3. Polymerisation von Butadien und Butadienderivaten (433); 4. Diensynthesen (433); 5. Polymerisation von Acetylen und Acetylen-derivaten (439)	
B. Sauerstoff an der Bindestelle	439
1. Aldoltypus (440); 2. Benzointypus (441); 3. Pinakontypus (441); 4. Einlagerung von Kohlendioxyd (442)	
C. Halogen an der Bindestelle	443
D. Stickstoff an der Bindestelle	443
1. Anlagerung von Blausäure an die Carbonylgruppe (443); 2. Anlagerung von Formaldehyd und Amininen (445)	

Zweiter Abschnitt: Durch Austausch

I. Die Herstellung der einfachen Bindungen ohne eigentliche Kondensationsmittel	445
A. Abspaltung von Wasserstoff	445
1. Pyrogenetische Reaktionen; Autokondensationen (445); 2. Katalytische Abspaltung von Wasserstoff (447); 3. Oxydative Abspaltung von Wasserstoff (448)	
B. Abspaltung von Halogen	450
1. Freiwillige Abspaltung von elementarem Halogen und Halogenwasserstoff (450); 2. Katalytische Abspaltung von Halogen (451); 3. Freiwillige Abspaltung von Halogen als Halogenid, Kohlenwasserstoffe (452), Acetylenketone (455), Malonester und Acetessigestersynthesen (456), Ketonsynthesen mit Grignardverbindungen (461), Nitrilsynthesen (463), Grignardsynthesen; Herstellung der Grignardlösungen (464), Eigenschaften der Grignardlösungen (465), Umsetzung der Grignardlösungen (466), Zerlegung der Umsetzungsprodukte, besondere Maßnahmen (467), Beispiele für Grignardsynthesen (470)	

	Seite
II. Die Herstellung der einfachen Bindungen mit Kondensationsmitteln	476
A. Abspaltung von Halogen als Halogenid	476
1. Wurtz- und Fittigsynthesen (476); 2. Abspaltung von Halogen mit Kupfer und Silber (478), mit Zink (479), mit Natriumalkoholat, Glycidsäuren (482)	
B. Abspaltung von Halogen als Halogenwasserstoff	483
1. Friedel-Crafts-Synthese, Allgemeines (483), Kondensationsmittel (484), Ausführung (486), Besonderheiten (488), Beispiele (492); 2. Gattermann-Koch-Synthese (494); 3. Synthese von Tiemann und Reimer (495)	
C. Abspaltung von Metall als Halogenid	496
D. Abspaltung von Wasser	497
1. Unter Ausbildung einer einzelnen neuen Bindung (497); 2. Unter Neubildung mehrerer Kohlenstoffbindungen (500)	
E. Die Abspaltung von Alkohol, Carbonsäuren usw.	500
1. Esterkondensationen (500), 2. Abspaltung von Carbonsäuren (504)	
F. Abspaltung von Stickstoff	505
III. Die Herstellung der Äthylenbindungen und der aromatischen Systeme	506
A. Abspaltung von Wasserstoff	506
B. Abspaltung von Halogen	506
1. Freiwillige Abspaltung von Halogen als Halogenwasserstoff (506); 2. Abspaltung mit Metallen (507); 3. Abspaltung mit Alkalien (507)	
C. Abspaltung von Metall	508
D. Abspaltung von Wasser	508
Perkin-Claisen-Knoevenagel-Synthesen, Allgemeines (508), Beispiele (511), Polyene (518), ungesättigte Nitroverbindungen (523), aromatische Kerne (524)	
E. Abspaltung von Kohlendioxyd zwischen Carbonsäuren	525
Die Lösung der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen	
I. Thermischer Zerfall	530
A. Abspaltung von Kohlendioxyd	530
B. Abspaltung anderer Bruchstücke	537
II. Oxydativer Abbau	540
1. Abbau aliphatischer Ketten vom Ende her (540); 2. Abbau aliphatischer Ketten vom Inneren her (542); 3. Abbau alicyclischer Ringsysteme (545); 4. Abbau aromatischer und heterocyclischer Systeme (549)	
III. Reduktiver Abbau	551
IV. Hydrolytische Spaltung	551
Spaltung der β -Ketonsäureester und 1,3-Diketone (552), Abbau der Carbonsäuren über Säureamide und Hydrazide (552), andere Abbaumethoden (554)	
Die Umlagerung der Kohlenstoffverbindungen mit Ausnahme der sterischen	
I. Wanderung der Mehrfachbindungen	557
Äthylenbindungen (558), Acetylenbindungen (559)	
II. Wanderung von Halogen	560
III. Umlagerung der Sauerstoffverbindungen	562
1. Ketoenol-Tautomerie und verwandte Erscheinungen (562); 2. Cannizzaro-Umlagerung (566), 3. Friesche Verschiebung (567)	
IV. Tautomerie der Stickstoffverbindungen	572
V. Umbau der Kohlenstoffgerüste	573
1. Kohlenwasserstoffe (573); 2. sauerstoffhaltige Verbindungen; 3. stickstoffhaltige Verbindungen (577)	
VI. Umlagerung unter Abbau der Gerüste	578

Dritter Teil:

Chemische und physikalische Kennzeichnung**A. Chemische Analyse**

I. Qualitative Elementaranalyse	579
1. Kohlenstoff und Wasserstoff (579); 2. Stickstoff (580); 3. Schwefel (581); 4. Halogene (581); 5. Phosphor und Arsen (582); 6. Veraschung (582)	
II. Die Identifizierung von organischen Substanzen und ihr Nachweis in Gemischen	582
Identifizierung (582); Trennung (586); Das Polarisationsmikroskop im organisch- chemischen Laboratorium (588)	
III. Quantitative Elementaranalyse	592
1. Waagen und Wägen	593
2. Aufstellung, Behandlung und Pflege der Waagen	597
3. Bestimmung des Stickstoffs	602
Methode von Dumas (603), Methode von Kjeldahl (614), Methode von Ter Meulen und Heslinga (616)	
4. Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung	618
Reagenzien (618); Aufbau der Apparatur (621); Füllung des Verbrennungs- rohres (624); Wischen und Wägen der Absorptionsgefäße (626); Blindbestim- mungen (628); Testanalysen (629); Einwägen von Flüssigkeiten und Analyse aschehaltiger Substanzen (631); Störungen (632); Diskussion der gesamten Methode (633); Abänderungen (634)	
5. Halogen- und Schwefelbestimmung	635
6. Bestimmung des Phosphors	640
7. Bestimmung des Arsens	642
8. Bestimmung des Quecksilbers	643
9. Rückstandsbestimmung	644
IV. Quantitative Bestimmung von Atomgruppen	646
1. Bestimmung der Doppelbindungszahl	646
2. Bestimmung der Jodzahl	648
3. Bestimmung des aktiven Wasserstoffs	650
4. Bestimmung der Methoxyl- und Äthoxylgruppe	654
Gewichtsanalytisch (654), maßanalytisch (656)	
5. Bestimmung der Acetylgruppen	658
6. Bestimmung der Carbonylgruppe	662

B. Physikalische Kennzeichnung

I. Bestimmung des Schmelzpunkts	664
Allgemeines (664); 1. Schmelzpunktsbestimmung in der Capillare (666); 2. Schmelz- punktsbestimmung unter dem Mikroskop (669); 3. Erstarrungspunkt (672)	
II. Bestimmung des Siedepunkts	673
Allgemeines; 1. Siedepunktsbestimmung bei gewöhnlichem Druck (673), 2. bei Unterdruck (675)	
III. Bestimmung des spezifischen Gewichts	676
IV. Bestimmung der inneren Reibung, Viscosimetrie	679
V. Bestimmung der Oberflächenspannung	680
VI. Bestimmung der Löslichkeit	682

	Seite
VII. Bestimmung des Molekulargewichts	686
1. Gasdichte (686); 2. Osmotische Methoden, Ebullioskopie (689), Kryoskopie (693); 3. Schmelzpunktsdepression, Campher methode (695); 4. Methode von Barger-Rast (697)	
VIII. Calorimetrie	700
Wasserwert (701), Calorimetrische Messungen (703), Lösungswärme, Neutralisationswärme, Schmelzwärme (706)	
IX. Optische Refraktion	708
Ermittlung des Brechungskoeffizienten für Flüssigkeiten (709), Konstitutive Abhängigkeit der Refraktion (711)	
X. Parachor	713
XI. Optische Absorption	715
Im sichtbaren Licht (718), im Ultraviolett (719), chemische Bedeutung der Methode (727)	
XII. Colorimetrie	729
XIII. Nephelometrie	732
XIV. Optische Rotation, Polarimetrie	734
Polarisationsapparate (735), Bestimmung des Drehwerts (740)	
XV. Dipolmoment	741
Sachverzeichnis	752

Abkürzungen

Die Abkürzungen der Zeitschriftenzitate wie üblich.

Org. Synthes. = Organic Syntheses, Collective Volume I, New York u. London, 1932.

Org. Synthes. X—XVII = Organic Syntheses, New York u. London, 1930—1937.

Im Register:

B. = Bildungsweise.

D. = Darstellung.