

Kohlenhydrate, dass einzelne Enzyme, z. B. nur ganz bestimmte Glycoside zu spalten vermögen.

Bekanntlich besteht der wesentliche Unterschied zwischen Pflanzen- und Tierleben darin, dass die ersteren aus einfacheren Verbindungen, wie Kohlensäure, Wasser, Ammoniak etc., welche sie aus der Luft und dem Boden aufnehmen, die hochkonstituierten Verbindungen zusammensetzen, während die Tiere die von den Pflanzen aufgebauten Verbindungen aufnehmen und sie durch den Lebensprozess wieder zu den ursprünglichen einfachen Verbindungen zersetzen. Das Pflanzenleben ist ein synthetischer und Reduktionsprozess (die Pflanzen nehmen vorwiegend Kohlensäure auf und geben Sauerstoff ab), das Tierleben dagegen ist ein analytischer und Oxydationsprozess (die Tiere athmen Sauerstoff ein und Kohlensäure aus).

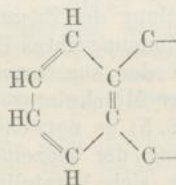
Anhang.

In der Einleitung zur Beschreibung der einzelnen Körperklassen der so überaus zahlreichen Verbindungen, welche der Kohlenstoff zu bilden vermag, haben wir bereits erfahren, dass ausser der Ermittlung der Zusammensetzung einer Verbindung durch die Bestimmung ihres Gehalts an Kohlenstoff, Wasserstoff etc. mittels der sog. organischen Analyse (S. 2) und der Ermittlung der Molekulargrösse durch Bestimmung der Dampfdichte etc. (S. 5) es notwendig geworden ist, über die gegenseitige Lagerung der einzelnen die Verbindung zusammensetzenden Atome sich Vorstellungen zu bilden, weil die Eigenschaften einer jeden Verbindung in hohem Masse abhängig ist von der Anordnung ihrer elementaren Bestandteile. Indem man die auf den Seiten 6—17 und 152—156 kurz angedeuteten Grundanschauungen über die Aneinanderkettung der Atome ausbildete, gelangte man dazu, bei den meisten selbst sehr kompliziert zusammengesetzten Stoffen sich Rechenschaft geben zu können darüber, dass so sehr viele völlig gleich zusammengesetzte Stoffe so äusserst verschieden in ihren Eigenschaften sein können. Es sind deshalb die Methoden, welche zur Aufklärung der Konstitution eines Stoffes führen, von hoher Wichtigkeit für die Entwicklung der organischen Chemie geworden. Diese Methoden sollen, soweit sie allgemeiner Anwendung fähig sind, hier kurz besprochen werden.

Wir erachten die Konstitution einer Verbindung für aufgeklärt, wenn es gelungen ist, durch eine Reihe einfacher

chemischer Reaktionen sie von anderen, ihrer Konstitution nach bekannten chemischen Verbindungen abzuleiten. Das kann aber in zweierlei Weise geschehen. Entweder verwandeln wir die zu erforschende Verbindung in einfachere bekannte Verbindungen, analytische Methoden, oder wir stellen sie aus den einfacheren Verbindungen dar, synthetische Methoden.

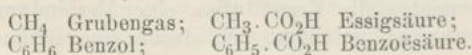
Die analytische Methode zur Erkennung der Konstitution eines Körpers besteht darin, ihn in Körper niederer Kohlenstoffreihen zu zerlegen, deren Konstitution bekannt ist, oder auch ihn in Verbindungen von gleichem Kohlenstoffgehalt aber bekannter Konstitution überzuführen. Naphtalin z. B. liefert bei der Oxydation Phtalsäure. Damit ist erwiesen, dass es ein Benzolderivat ist und dass in ihm zwei Kohlenstoffatome des Benzolringes mit Kohlenwasserstoffresten statt mit H verbunden sind, dass also im Naphtalin für 8 C die Atomanordnung



vorhanden ist.

Zu den analytischen Methoden gehört das Abspalten von Kohlensäure aus organischen Säuren beim Erhitzen derselben für sich oder mit Kalk oder Natriumhydroxyd. Die Essigsäure liefert mit Kalk destilliert Grubengas, die Benzoösäure liefert bei gleicher Behandlung Benzol: $C_2H_4O_2$ giebt $CH_4 + CO_2$, $C_7H_6O_2$ giebt $C_6H_6 + CO_2$.

Daraus folgt, dass Benzoösäure zum Benzol sich verhält wie Essigsäure zum Grubengas. Da nun Essigsäure dadurch entstanden gedacht werden kann, dass ein Atom Wasserstoff des Grubengases durch die Carboxylgruppe ersetzt worden ist, so kann auch Benzoösäure vom Benzol in der Weise hergeleitet werden, dass ein H desselben durch die Carboxylgruppe vertreten ist, also:



Auf diesem Wege hat man die Konstitution vieler aromatischer Säuren ermittelt, so die der Catechusäure, $C_7H_6O_4$, welche durch Destillation für sich oder besser mit Kalk Brenzcatechin liefert. Brenzcatechin hat die Konstitution $C_6H_4(OH)_2$, es muss also die Catechusäure die Konstitution $C_6H_3(OH)_2CO_2H$ haben. Gallussäure hat die Zusammensetzung $C_7H_6O_5$, aus ihr entsteht unter Kohlensäureabspaltung Pyrogallol, $C_6H_6O_3$ oder $C_6H_3(OH)_3$, folglich hat Gallussäure die Konstitution $C_6H_2(OH)_3CO_2H$.

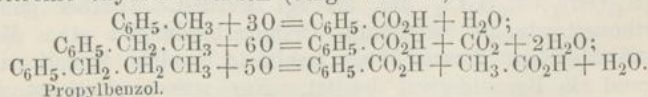
Diese Methode der Kohlensäureabspaltung giebt auch die Mittel an die Hand, neue Körper darzustellen. So sind alle Substanzen, deren Namen mit Pyro- oder Brenz- beginnen, schon dadurch als durch Kohlensäureabspaltung aus anderen Körpern entstanden charakterisiert, z. B. Pyroschleimsäure, Pyromellithsäure, Brenztraubensäure, Brenzcatechin etc.

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

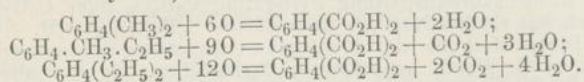
In gleicher Weise kann die Konstitution der Ketone durch Oxydation häufig ermittelt werden. Wie früher (S. 49) ausgeführt worden ist, zerfallen die Ketone dabei in Säuren niederer Ordnung, und zwar bleibt die CO-Gruppe fast stets bei dem kleineren Kohlenwasserstoffrest.

So liefert das Methylbutylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot C_4H_9$, bei der Oxydation Essigsäure und Buttersäure: $CH_3 \cdot CO \cdot C_4H_9 + 3O = CH_3 \cdot COOH + C_4H_9O_2$; dagegen liefert das mit demselben isomere Aethylpropylketon nur Propionsäure: $C_2H_5 \cdot CO \cdot C_3H_7 + 3O = C_2H_5 \cdot COOH + C_3H_7O_2$.

Endlich werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche dem Benzol homolog sind, also Seitenketten besitzen, meist leicht oxydiert, und zwar wird stets die gesamte Seitenkette in Carboxyl verwandelt, d. h. es bleibt nur das mit dem Benzolkern in direkter Bindung befindliche Kohlenstoffatom an dem Kern und nimmt drei Hydroxyle auf, während die in indirekter Bindung im Molekül befindlichen Kohlenstoffatome abgespalten und ihrerseits zu Säuren der Fettreihe oxydiert werden (vergl. S. 190):

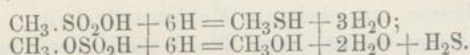


Es liefern demnach alle Homologen des Benzols, welche nur eine Seitenkette besitzen, Benzoëssäure. Ebenso werden alle Homologen des Benzols, welche zwei Seitenketten besitzen, zu Dicarbonsäuren des Benzols, zu einer der drei Phtalsäuren oxydiert, z. B.:

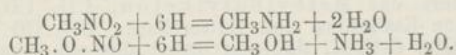


Wir können daher aus den Oxydationsprodukten auf die Anzahl der Seitenketten und deren Natur einen sicheren Schluss ziehen.

Endlich gelingt es häufig auf dem entgegengesetzten Wege, dem der Reduktion, die Konstitution einer Substanz zu erschliessen. Durch Reduktion werden die Sulfosäuren von den ihnen isomeren primären Schwefligsäureestern unterschieden. Die ersteren liefern durch nascerenden Wasserstoff Mercaptane, die letzteren Alkohole (neben Schwefelwasserstoff):




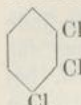
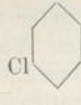
In gleicher Weise werden durch Reduktion die Nitroverbindungen von den ihnen isomeren Salpetrigsäureestern unterschieden. Die ersteren geben Amidverbindungen, die letzteren Alkohole:







Für die Aufklärung der Isomerieverhältnisse der aromatischen Verbindungen ist die Ueberführung derselben in andere von gleichem Kohlenstoffgehalt von hoher Bedeutung geworden. So z. B. können die Phenole durch Phosphorchlorid in Chlorprodukte verwandelt werden, aus $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ entsteht $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, jedes der drei Dihydroxybenzole giebt ein anderes Dichlorbenzol; oder die Nitroverbindungen können in Amidverbindungen, diese in Diazoverbindungen und letztere entweder in Hydroxyl- oder Chlor- oder Brom- oder Jodverbindungen übergeführt werden; aus $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ können $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ etc. erzeugt werden. Hierbei geben Orthoverbindungen wiederum Orthoverbindungen etc. Man kann also auf diesem Wege ermitteln, welche Konstitution irgend ein Benzolderivat besitzt. Nur musste zunächst die

Grundlage geschaffen werden für die sichere Beurteilung, wann eine Substanz eine Orthoverbindung ist, wann eine Meta- und wann eine Paraverbindung. Das ist aber durch folgende Ueberlegung geschehen.



Wenn in Benzolderivate, welche für 2H des Benzols zwei untereinander identische Atome oder Radikale besitzen, dasselbe Atom oder Radikal für ein drittes H eingeführt wird, so erhält man aus den drei isomeren Verbindungen verschieden viele Trisubstitute. Die Orthoverbindungen liefern zwei isomere Trisubstitute, 1.2.3 und 1.2.4; z. B.

können aus o-Dichlorbenzol  die zwei Trichlorbenzole  und  sich bilden. Die Metaverbindungen

liefern drei Trisubstitute, 1.3.4, 1.3.2 und 1.3.5, von denen die beiden ersteren identisch sind mit den beiden aus der Orthoverbindung erhältlichen Trisubstituten; aus m-Dichlor-

benzol  können entstehen , , .

Paraverbindungen endlich können stets nur ein einziges

Trisubstitut geben, 1.2.4; p.-C₆H₄Cl₂  giebt nur , wo auch das dritte Chloratom eintritt, stets muss

es zu dem einen in Orthostellung, zu dem zweiten in Meta-

stellung sich befinden. Folglich muss auch ein Trisubstitut C₆H₃R₃, welches aus allen drei Disubstituten C₆H₄R₂ zu erhalten ist, die drei substituierenden Radikale in der Stellung 1.2.4 besitzen; dagegen muss ein Trisubstitut, welches aus zwei Disubstituten erhalten werden kann, nicht aber aus dem dritten, die substituierenden Radikale in der Stellung 1.2.3 enthalten; endlich muss dasjenige Trisubstitut, welches nur aus einem der drei Disubstitute sich bildet, die substituierenden Radikale symmetrisch in der Stellung 1.3.5 besitzen.

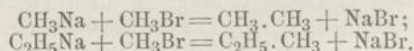
Weitere allgemeine Methoden für die Erkennung der Konstitution eines Körpers auf analytischem Wege giebt es nicht, doch sind sehr viele Stoffe durch Verwandeln in einfachere oder in solche von bekannter Konstitution in ihrem inneren Bau aufgeklärt worden. Wir erinnern hier nur an Harnsäure, Kreatin,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

Die synthetischen Methoden zur Erforschung der Molekularstruktur bestehen darin, aus einfacheren Verbindungen, deren Konstitution bekannt ist, schrittweise die komplizierten aufzubauen, so dass man die Reaktionen genau verfolgen und die Konstitution der aufgebauten Körper erkennen kann.

Im weitesten Sinne versteht man unter Synthese jede künstliche Darstellung einer organischen Verbindung aus einer anderen. Wir werden später Gelegenheit haben, bei Besprechung der Wirkung einzelner Reagentien die wichtigsten Methoden derselben zu erwähnen. Im engeren Sinne versteht man jedoch unter Synthese nur die Aneinanderfügung der Reste von Kohlenstoffverbindungen durch Bindung des Kohlenstoffs an Kohlenstoff. So ist also die Darstellung eines Aethers kein synthetischer Prozess im engeren Sinne, weil hier der Sauerstoff die Bindung der beiden Reste veranlasst. Dagegen ist die Darstellung des Cyanmethyls aus Jodmethyl eine Synthese: $\text{CH}_3\text{J} + \text{CNK} = \text{CH}_3.\text{CN} + \text{KJ}$.

Methoden zur Erzeugung von kohlenstoffreichen Verbindungen aus kohlenstoffärmeren sind vorzüglich folgende:

1) Die Natriumverbindung einer organischen Substanz wird durch die Halogenverbindung (Chlorid, Bromid, Jodid) einer anderen in der Weise zersetzt, dass sich Natriumchlorid etc. bildet und die beiden Reste sich aneinander fügen:



Nach dieser Methode ist eine sehr grosse Anzahl von Kohlenstoffverbindungen dargestellt worden.

Wenn nämlich in einer Verbindung ein CH_2 zwischen zwei negativen Gruppen (zu denen CO und CN namentlich gehören) sich befindet, so kann der Wasserstoff des CH_2 leicht durch Na ersetzt werden, entweder indem man Natriummetall auf die Verbindung einwirken lässt, oder häufig auch, indem man eine Lösung von Natriumalkoholat zu der Ver-

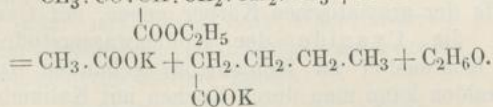
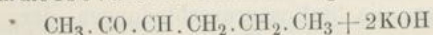
bindung hinzufügt. So geben alle β -Ketonsäureester, z. B. Acetessigester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Benzoylessigester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, etc., ferner Malonsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, Cyanessigester, $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, etc. leicht derartige Natriumverbindungen. In diesen lässt sich das Natrium bei Einwirkung irgend welcher Halogenverbindungen, z. B. durch Alkylchloride, Säurechloride, gechlorte Säureester u. s. f., durch kohlenstoffhaltige Radikale ersetzen. Da nun die β -Ketonsäureester leicht entweder in Ketone, Kohlensäure und Alkohol: z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, oder in zwei Moleküle Säure und in Alkohol zerlegt werden können: z. B. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, so können aus der Natriumverbindung der synthetisch dargestellten substituierten β -Ketonsäureester die verschiedenartigsten Ketone und Säuren erhalten werden. So sind aus $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHR} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ mittels der „Säurespaltung“ die verschiedensten Fettsäuren dargestellt worden, deren Konstitution aus der Darstellung hervorging.

Als Beispiel sei nur folgendes ausgeführt:

Durch Einwirkung von Propyljodid auf Natriumacetessigester erhält man Propylacetessigester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \underset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$,

durch Einwirkung von Isopropyljodid den mit ihm isomeren Isopropylacetessigester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \underset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\text{CH}} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$; durch konzentrierte

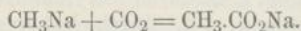
Kalilauge erleiden beide die Säurespaltung, und es entstehen aus dem ersteren neben Essigsäure Propyllessigsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, d. h. normale Valeriansäure, aus der Isopropylverbindung dagegen die Isopropyllessigsäure, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, d. h. die Isovaleriansäure oder gewöhnliche Baldriansäure.



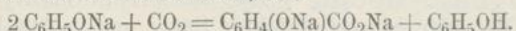
Beiläufig sei bemerkt, dass die freien β -Ketonsäureester ihrerseits mit den verschiedenartigsten Aminoverbindungen, mit Aminbasen, mit Hydrazinen, mit Amidinen, leicht reagieren und kohlenstoffreichere Verbindungen liefern. So

erhält man durch Einwirkung der Hydrazine auf die β -Keton-säureester die Pyrazole, durch Einwirkung der Amidine die Oxypyrimidine.

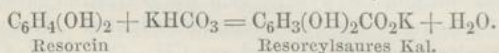
2) Leitet man Kohlensäure durch die Natriumverbindung eines Kohlenwasserstoffs, so wird die Carbonsäure der nächst höheren Kohlenstoffreihe gebildet:



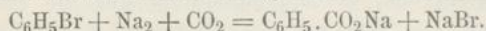
So entsteht beim Ueberleiten von Kohlensäure über die Natriumverbindung eines Phenols die entsprechende Oxysäure der nächst höheren Kohlenstoffreihe, z. B.



In vielen Fällen gelingt es schon, durch Erhitzen des Phenols mit saurem kohlen-sauren Kalium oder Ammonium das Salz der Säure der nächst höheren Reihe darzustellen, z. B.



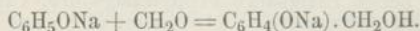
Zuweilen genügt es, Kohlensäure durch das Bromid oder Jodid des Kohlenwasserstoffs bei Gegenwart von Natrium zu leiten:



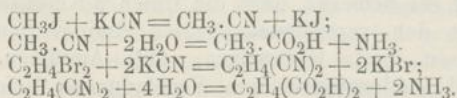
Dieser Reaktion analog ist die Entstehung eines Aldehyds der höheren Kohlenstoffreihe, wenn die alkalische Lösung eines Phenols mit Chloroform digeriert wird (das Chloroform wirkt dann als Ameisensäure *in statu nascente*):

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{CHCl}_3 + 3\text{NaHO} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{ONa})\text{CHO} + 3\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O},$$

und die Entstehung des entsprechenden Alkohols, wenn man auf die alkalische Phenollösung Formaldehyd einwirken lässt:



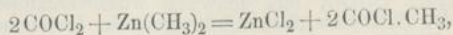
3) Die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe der Fettkörper oder die Sulfosäureverbindungen der Kohlenwasserstoffe der aromatischen Körper geben, mit Cyankalium destilliert, die Cyanide der Kohlenwasserstoffe, wobei ebenfalls Kohlenstoff an Kohlenstoff gebunden ist. Aus diesen Cyaniden kann man durch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



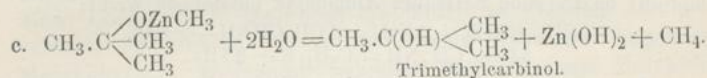
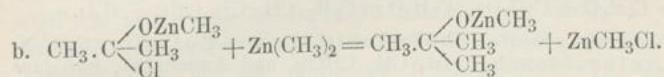
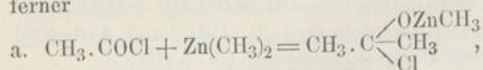
4) Ferner wirken die Zinkverbindungen der Kohlenwasserstoffe auf Chlor- etc. Verbindungen analog den Natriumverbindungen ein:



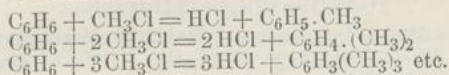
oder



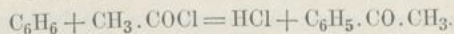
ferner



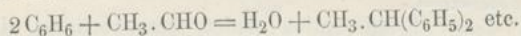
5) Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid vereinigen sich die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Alkylchloriden unter Salzsäureentwicklung zu neuen Kohlenwasserstoffen, z. B.



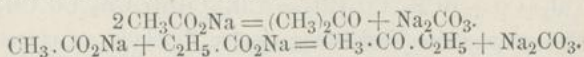
In gleicher Weise vereinigen sie sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Abspaltung von Salzsäure mit Säurechloriden zu aromatischen Ketonen, z. B.



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



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

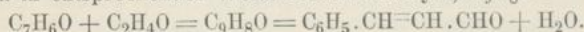


Als besondere Art synthetischer Reaktion wollen wir hier noch die sogenannte Kondensation erwähnen, welche darin besteht, dass zwei oder mehrere Moleküle einer oder

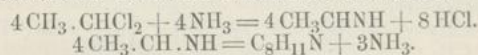
zweier verschiedener Substanzen sich durch Kohlenstoffbindung aneinander schieben, indem sie gleichzeitig Wasser abscheiden. Es sind namentlich die Aldehyde und Ketone, welche dieses eigentümliche Verhalten zeigen.

Aldehyd, C_2H_4O , mit schwach wasserentziehenden Substanzen, z. B. Salzsäure, behandelt, geht in Crotonaldehyd, C_4H_6O , über: $2 C_2H_4O = C_4H_6O = CH_3 \cdot CH=CH \cdot CHO + H_2O$.

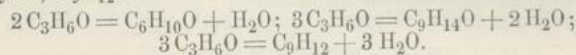
Bittermandelöl (Benzaldehyd), $C_6H_5 \cdot CHO$, und Aldehyd geben in entsprechender Weise Zimtaldehyd, C_9H_8O :



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

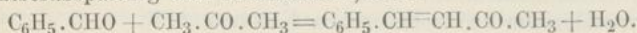


Aceton giebt mit Chlorwasserstoffsäure die Kondensationsprodukte Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$, Phoron, $C_9H_{14}O$, und Mesitylen, C_9H_{12} :



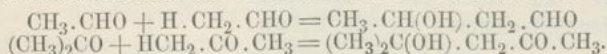
In gleicher Weise können zwei Moleküle Mesityloxyd durch Kondensation die Verbindung $C_{12}H_{18}O$, Xyliton, liefern: $2 C_6H_{10}O = C_{12}H_{18}O + H_2O$.

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

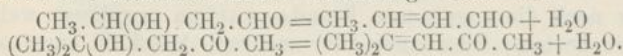


Hierher gehören ferner: die Bildung der Rosolsäuren bei der Oxydation eines Gemenges von Phenol und Salicylaldehyd, der Rosaniline bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin und Toluidin, ferner der Phtaleine durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Phenole bei hoher Temperatur oder bei Gegenwart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

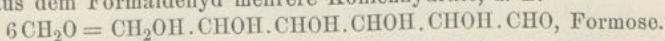
Bei dieser Kondensation findet stets zunächst eine Vereinigung zweier Moleküle in der Weise statt, dass der mit beiden Affinitäten am Kohlenstoff haftende Sauerstoff sich mit einer Affinität löst, an die frei gewordene Affinität des Sauerstoffs ein H von dem anderen Molekül, an die frei gewordene Affinität des Kohlenstoffs aber der Rest des anderen Moleküls tritt. Z. B.



Man nennt diese Verkettung zweier Moleküle zu einem einzigen die Aldolkondensation. In zweiter Phase spaltet sich aus der so entstandenen neuen Verbindung Wasser ab:



Zuweilen verketten sich aber auch mehr als zwei Moleküle in der hier beschriebenen Weise untereinander. So entstehen aus dem Formaldehyd mehrere Kohlenhydrate, z. B.



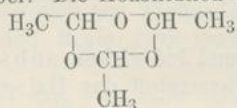
Keine eigentliche synthetische Reaktion, jedoch neben der Kondensation zu erwähnen, ist die sog. Polymerisation. Sie besteht darin, dass gewöhnlich drei Moleküle eines einfach konstituierten organischen Körpers zu einem Molekül zusammentreten. Wenn nämlich ein Körper an einem Kohlenstoff ein zwei- oder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

Es sind dies namentlich die Aldehyde und die Cyansäure, COHN, mit ihren Verbindungen, endlich die Cyanide, welche Polymerisationsprodukte liefern.

Formaldehyd, CH_2O , geht sowohl nach Art der Aldolkondensation in $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CHO}$ über, als auch in Formylmetaldehyd, welches wahr-

scheinlich $\begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{O}.\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{O}.\text{CH}_2.\text{O} \end{array}$ konstituiert ist.

Acetaldehyd geht in den trimolekularen Paraldehyd und in den Metaldehyd über. Die Konstitution des Paraldehyds ist



Das flüssige Chlore cyan, CNCl , geht in das feste Chlore cyan, $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$, über.

Das Cyanamid polymerisiert sich zu Dicyanamid, $\text{NH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}.\text{CN} \end{array}$, und zu Melamin, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 = \text{NH}_2-\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{NH}_2$



In gleicher Weise kondensiert sich Cyansäure, CNOH , leicht zu Cyanursäure, $\text{HO}-\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{OH}$



Von der der Cyanursäure isomeren Isoeyanursäure,
 $\text{HN}:\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}:\text{NH}$
 $\begin{array}{c} \text{O}-\text{C}-\text{O} \\ || \\ \text{NH} \end{array}$, sind nur Ester bekannt.

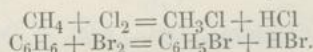
Die Cyanide der Fettkörper gehen durch Natrium in die Dicyanide über, z. B.

$\text{CH}_3.\text{CN} = \text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ in $\text{CH}_3.\text{C}(\text{NH}).\text{CH}_2.\text{CN} = \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$,
dann in die Tricyanide oder Kyanverbindungen über,
welche entweder Amidopyrimidine sind, z. B. CH_3CN geht
über in $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3$, Kyanmethin = $\text{CH}_3.\text{C} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$ oder
Kyanidine z. B. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN}$ geht über in $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3$ Kyan-
phenin = $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

Einwirkung der Reagentien auf organische Verbindungen.

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

1) Chlor, Brom und Jod wirken substituierend, indem an die Stelle von Wasserstoff das Halogen tritt:



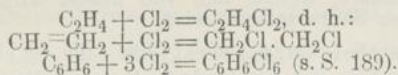
Hierbei gilt als Regel, dass bei den dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffen Chlor und Brom Benzolkernwasserstoffatome ersetzen, wenn man die Halogene in der Kälte und im Dunkeln einwirken lässt, dagegen den Wasserstoff der Seitenketten ersetzen, wenn die Einwirkung in der Hitze, am besten auf den Dampf der kochenden Substanz, und im direkten Sonnenlicht erfolgt.

Leitet man z. B. Chlor in kaltes Toluol im Dunkeln, so entsteht Chlortoluol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}.\text{CH}_3$, leitet man dagegen Chlor in den Dampf von kochendem Toluol oder in Toluol im direkten

Sonnenlicht, so entsteht Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$. Oder setzt man Brom zu kaltem Xylol im Dunkeln, so erhält man Bromxylol, $C_6H_3Br \cdot (CH_2)_2$; bei weiterem Zusatz Dibromxylol, $C_6H_2Br_2(CH_2)_2$; setzt man dagegen Brom zu Xylol im Sonnenlicht so erhält man je nach der Menge verwendeten Broms entweder Xylylbromid, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2Br$, oder Xylylenbromid, $C_6H_4 \cdot (CH_2Br)_2$. Hierbei macht es keinen Unterschied, welches der drei Xylole man bromiert.

Bei der Einwirkung des Jods ist es erforderlich, die entstehende Jodwasserstoffsäure sofort zu zerstören, weil diese rückwärts substituierend, d. h. Wasserstoff wieder einführend, also dem Jod entgegen wirkt. Es ist daher nötig, wenn man Jod durch direkte Substitution in Verbindungen einführen will, demselben Salpetersäure, oder wo diese die Reaktion beeinträchtigt, Jodsäure oder Quecksilberoxyd hinzuzufügen, wodurch die sich bildende Jodwasserstoffsäure sogleich in Jod zurückverwandelt wird: $HJO_3 + 5 HJ = 3 J_2 + 3 H_2O$.

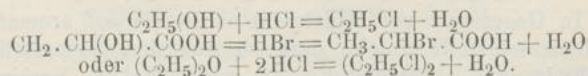
In ungesättigten Verbindungen, d. h. solchen, bei denen wenigstens zwei Kohlenstoffatome mit doppelter Bindung aneinander haften, lösen die Halogene zuerst die doppelte Bindung, ehe sie substituierend wirken, sie addieren sich also zuerst zum Molekül hinzu:



Auch hier entstehen zuweilen verschiedene (stereoisomere) Verbindungen, je nachdem man das Halogen im Dunkeln oder im Sonnenlicht zu der ungesättigten Verbindung hinzufügt; z. B. bilden sich aus Tiglinsäure, $C_5H_8O_2 = CH_3 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$, und Brom zwei verschiedene Dibromide, $C_5H_8Br_2O_2$.

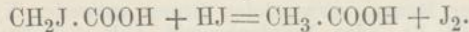
Bei Gegenwart von Wasser wirken die Halogene oxydierend (natürlich das Chlor am stärksten), indem sie das Wasser zersetzen und den Sauerstoff desselben auf die organische Verbindung wirken lassen: $H_2O + Cl_2 = 2 HCl + O$.

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

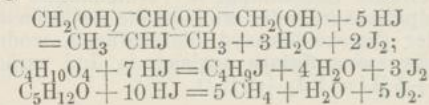


In ungesättigten Verbindungen lösen sie zuweilen die doppelte Bindung: $CH_2=CH_2 + HCl = CH_3 \cdot CH_2Cl$.

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

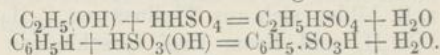


Namentlich in sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche alkoholische Hydroxyle enthalten, wirkt sie nach letzterer Richtung, sie reduziert, und bei genügend hoher Temperatur erzeugt sie entweder den gesättigten Kohlenwasserstoff, oder sie zersprengt das Molekül in lauter Grubengasmoleküle:



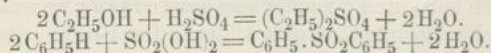
Das bei dieser Reaktion entstehende freie Jod wirkt jedoch wieder schwach oxydierend, man muss deshalb das frei werdende Jod sofort zerstören. Dies geschieht durch Zusatz von Phosphor. Es verbindet sich alsdann das Jod mit dem Phosphor zu Phosphorjodid, welches seinerseits durch Wasser, das bei diesen Reaktionen stets hinzugesetzt wird und auch in der Reaktion sich bildet, zu Jodwasserstoffsäure, welche nun von neuem wirken kann, und zu phosphoriger Säure zersetzt wird.

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

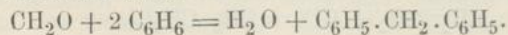


Stets entsteht Wasser, dieses wird also entweder aus dem Hydroxyl der organischen Verbindung und dem vertretbaren Wasserstoff der Schwefelsäure gebildet, oder aus dem Wasserstoff der organischen Verbindung und dem Hydroxyl der Schwefelsäure.

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

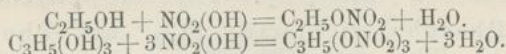


In Gegenwart von Aldehyden wirkt sie auf aromatische Kohlenwasserstoffe so ein, dass sie aus dem Sauerstoff des Aldehyds und Wasserstoff der aromatischen Verbindung Wasser entstehen lässt:

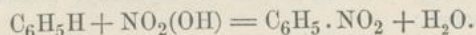


In eigentümlicher Weise wirkt sie auf aromatische Hydroxylaminverbindungen, sie erzeugt aus diesen die isomeren Par amidophenole, z. B. aus $C_6H_5 \cdot NHOH$ entsteht p. $C_6H_4(OH)NH_2$.

4) Salpetersäure bildet mit den Alkoholen der Fettkörper Ester:

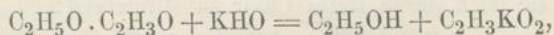


Bei den aromatischen Körpern bildet sie Nitroprodukte:

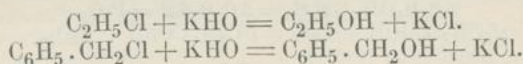


Sie wirkt also in derselben Weise wie die Schwefelsäure, nur tritt der Unterschied hier deutlicher hervor.

5) Kalium- und Natriumhydroxyd zersetzen in wässriger oder alkoholischer Lösung alle Ester (Verseifung):



sie verwandeln Chloride, Bromide, Jodide der Fettkörper und derjenigen aromatischen Verbindungen, welche das Halogen in der Seitenkette haben, in Hydroxylderivate:

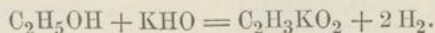


Dagegen werden die aromatischen Verbindungen, in welchen das Halogen im Benzolkern sich befindet, durch Erhitzen mit Alkalien im allgemeinen nicht verändert; nur wenn in der Verbindung neben dem Halogen in Orthostellung eine Nitrogruppe vorhanden ist, dann wird das Halogen mit Leichtigkeit auch aus dem Kern entfernt und durch Hydroxyl ersetzt: z. B.



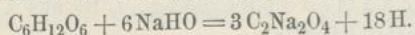
1. 2. 6-Dinitrochlorbenzol.

Mit organischen Körpern zusammengeschmolzen, wirken sie oxydierend, indem sie Sauerstoff für Wasserstoff substituieren und letzteren frei machen:

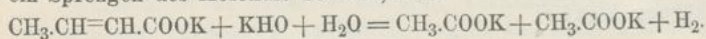


Das Kalium- und das Natriumhydroxyd wirken bei hoher Temperatur als sehr starke Basen nach der Richtung, dass sie Säuren erzeugen und mit diesen zu Salzen sich vereinigen. So erzeugen sie aus Aldehyden der aromatischen Reihe Säuren neben

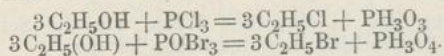
den betreffenden Alkoholen: $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{KHO} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}_2\text{K} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$; dadurch bewirken sie häufig den Zerfall eines komplizierten Moleküls in mehrere einfachere Säuremoleküle, z. B.



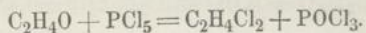
Bei den ungesättigten Säuren wird durch KHO und NaHO ein Sprengen des Moleküls bewirkt, z. B.



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



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



Phosphorpentasulfid ersetzt Sauerstoff in Hydroxylen durch Schwefel:

