

Allgemeiner Teil.

§ 7.

Die Stoffe der organischen Chemie leiten sich zum großen Teil von einem Grundstoff her, dem **Methan** oder Grubengas CH_4 , und heißen Körper der **aliphatischen** oder **Fettreihe**. Diese Substanzen enthalten die C-Atome in offenen Ketten aneinander gebunden.

Andere aber gehen zurück auf Gebilde, in denen eine Reihe von C-Atomen sich zu einem Ringe zusammengeschlossen haben. Diese Stoffe gehören also der cyclischen (auch aromatischen) Reihe an. Werden die Ringe nur von C-Atomen gebildet, wie beim Benzol C_6H_6 , so spricht man von isocyclischen oder carbocyclischen Kernen; tritt in den Ring ein Stickstoff oder dergl. ein, so nennt man die Ringe heterocyclisch (§ 32).

Man könnte nun annehmen, daß die ungeheure Mannigfaltigkeit der organischen Substanzen einer großen Zahl von Gesetzen bedürfte, um ihre Entstehung in Kategorien zu bringen. Dem ist aber nicht so.

Alle organischen Reaktionen (mit verschwindenden Ausnahmen) folgen 5 Grundgesetzen, und diese sind: Substitution, Oxydation, Reduktion, Addition, Subtraktion.

1. **Substitution** ist der wechselseitige Austausch gleichwertiger Atome oder Atom-

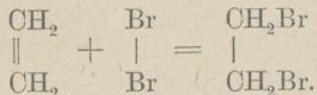
gruppen, sog. Radikale¹⁾. Das einwertige Wasserstoffatom kann ersetzt werden durch das gleichfalls einwertige Chlor-, Natrium-, Silberatom, durch das einwertige Radikal $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ usw.; das zweiwertige Sauerstoffatom durch das gleichfalls zweiwertige Schwefelatom oder zwei einwertige usw. usw.

2. **Oxydation** ist die Entziehung von Wasserstoff oder Zuführung von Sauerstoff.

3. **Reduktion** ist umgekehrt: Zuführung von Wasserstoff oder Entziehung von Sauerstoff.

4. Unter **Addition** kann man mehrere verwandte Reaktionen zusammenfassen:

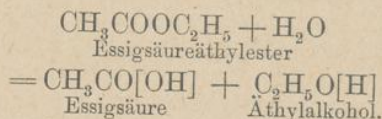
a) die eigentliche Addition von Atomen an ein Molekül kann natürlich nur dann erfolgen, wenn dieses Molekül ungesättigt ist, d. h. doppelte Bindungen enthält. Denn an ein gesättigtes Molekül kann man nichts mehr anfügen. Dagegen löst man doppelte Bindungen häufig durch Addition namentlich von Wasser und den Halogenen (Cl, Br, J), z. B. beim Äthylen:



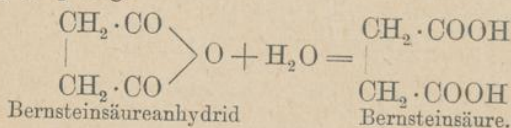
b) Viel wichtiger ist die Addition unter Spaltung des Moleküls, die **Hydrolyse**. Sie beruht meistens auf einer **Einführung von Wasser** unter Bildung von mindestens zwei neuen Produkten, den hydrolytischen Spaltprodukten. Durch Prozesse dieser Art werden kompliziertere Stoffe unter Aufnahme der Elemente des Wassers in einfachere aufgespalten.

¹⁾ Unter Radikal verstehen wir eine Atomgruppe, die noch eine oder mehrere Valenzen frei hat und durch diese Valenzen wie ein einfaches Atom sich mit anderen Radikalen oder Atomen verbindet. So ist z. B. das Radikal $-\text{O}\cdot\text{H}$, das Hydroxyl, einwertig, indem der zweiwertige Sauerstoff noch eine Valenz frei hat, so ist ferner $-\text{N}\cdot\text{H}_2$, die sog. Aminogruppe, einwertig, dagegen $=\text{N}\cdot\text{H}$, die Iminogruppe, natürlich zweiwertig usw.

Es geschieht dies durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren, resp. Alkalien, die energischer wirken, sowie durch Wirkung von Fermenten (s. § 106). Solche Vorgänge spielen bei der Spaltung von Stärke und von Eiweißkörpern eine wichtige Rolle. Der einfachste Fall einer hydrolytischen Spaltung ist die Verseifung eines Säureesters, der dabei in Säure und Alkohol zerfällt.



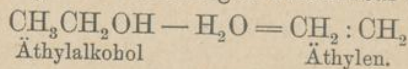
Bei ringförmigen Körpern, z. B. Säureanhydriden, kann die Verseifung auch ohne Sprengung des Moleküls vor sich gehen, d. h. das Verseifungsprodukt sind nicht zwei, sondern ein Körper. Hierbei wird nur der Ring gesprengt.



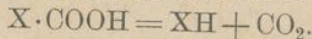
Indessen können auch kompliziertere Spaltprozesse mit der Aufspaltung eines Ringes in mehrere Bruchstücke einhergehen.

5. **Subtraktion** ist wieder die Umkehrung der Addition. Auch hier hat man zwei Unterabteilungen:

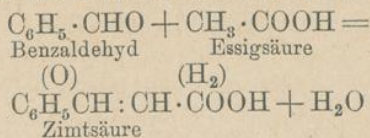
a) Die eigentliche Subtraktion innerhalb des Moleküls führt fast stets zu ungesättigten Verbindungen, da sie ja der Addition reziprok ist, die nur bei ungesättigten Verbindungen ausführbar ist.



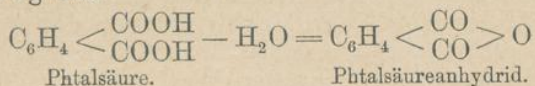
Doch gibt es auch Fälle einfacher Abspaltung ohne Bildung ungesättigter Verbindungen. Z. B. läßt sich aus manchen Carbonsäuren einfach CO_2 abspalten.



b) Auch hier ist die der hydrolytischen Spaltung reziproke Reaktion, die **Kondensation**, viel wichtiger. Sie vereinigt mehrere Moleküle zu einem einzigen, meist unter Wasseraustritt.



Die Kondensation kann auch innerhalb des Moleküls stattfinden, dann tritt eine Ringbildung auf.



Ringbildungen können aber auch unter Zusammentritt mehrerer Moleküle erfolgen; s. z. B. die Chinolinsynthese § 103.

§ 8.

Wir wollen nun an der Hand der so gewonnenen Gesetze den Aufbau und den Zusammenhang der organischen Chemie verfolgen und wenden uns zunächst zu den Verbindungen, die man als

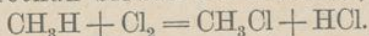
Aliphatische Reihe

bezeichnet.

Einfache Substitutionsprodukte des Methans.

Das Methan (CH_4) hat vier gleichartige Wasserstoffatome, die alle nach der Reihe substituierbar sind. Nehmen wir nun vorläufig den Komplex, das Radikal CH_3 (Methyl) als unangreifbar an, so haben wir einen Körper von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{H}$, den Methylwasserstoff. Könnten wir in dieser Formel dieses einzelstehende H-Atom durch Cl ersetzen, so

hätten wir CH_3Cl , Methylchlorid oder Chlor-methan¹⁾). Ebenso könnten wir dann andere einwertige Radikale einführen. In der Tat kann man durch die Einwirkung der Halogene, speziell Chlor, auf Methan die entsprechenden Haloide des Methans erhalten, während es sonst gegen alle Eingriffe Widerstand leistet. Die einzige Quelle also für Synthesen aus dem Methan bilden die Haloide, z. B.:



Aus dem Methylchlorid muß man also theoretisch die ganze aliphatische Reihe entwickeln. Man könnte auch experimentell aus dem Methan auf diese Weise sämtliche Verbindungen darstellen. Dazu gehört vor allem, daß es möglich sein muß, **neue Kohlenstoffatome** in das Methan einzuführen, da ja die meisten Verbindungen mehr als ein C-Atom enthalten.

§ 9.

Dies ist nun in der Tat theoretisch und praktisch möglich. Man kann zunächst in dem Methylchlorid CH_3Cl das einwertige Atom Cl durch das einwertige Radikal Methyl ersetzen. Dadurch erhält man einen neuen Kohlenwasserstoff: das **Äthan** $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$, das nun wiederum mit Chlor das **Äthylchlorid** $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ liefert.

Damit ist die Möglichkeit gegeben, immer neue Kohlenwasserstoffreste aneinander zu ketten, und man erhält so eine theoretisch unbegrenzte Reihe von Körpern von der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Diese Körper unterscheiden sich immer um je CH_2 .

Eine solche Reihe von Verbindungen nennt man eine **homologe Reihe**. Die homologen Reihen sind

¹⁾ Anm. Das Wort „chlorid“ deutet in der organischen Chemie stets auf Addition, daher Methylchlorid: $\text{Methyl} + \text{Cl}$, dagegen Chlormethan, d. h. Substitutionsprodukt des Methans, analog Methylamin oder Aminomethan, CH_3NH_2 usw.

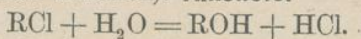
sehr wichtig, weil sie das Gebiet der organischen Chemie sehr übersichtlich machen. Denn die Stoffe, die einer homologen Reihe angehören, haben im allgemeinen sehr ähnliche chemische Eigenschaften; und soweit diese sich ändern (Fp. usw.), geschieht es fast stets gesetzmäßig.

Die Reihe C_nH_{2n+2} ist die homologe Reihe der **Grenzkohlenwasserstoffe** oder **Paraffine**.¹⁾ Alle geben mit Chlor Chloride von der Formel $C_nH_{2n+1}Cl$.

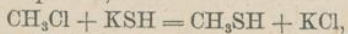
Da sich nun alle diese Körper sehr gleichartig verhalten, so hat man dem Typus dieses Kohlenwasserstoffrestes C_nH_{2n+1} den Namen **Alkyl** gegeben und schreibt einfach R (Radikal), wenn es nicht darauf ankommt, welcher Kohlenwasserstoff in Frage kommt. Will man also ganz allgemein ein Alkylchlorid bezeichnen, so schreibt man RCl.

Alle Alkylchloride, Jodide usw. haben nun folgende Eigenschaften. Sie geben:

Mit **Wasser** (oder wasserübertragenden Substanzen, z. B. verdünnten Alkalien): **Alkohole**.

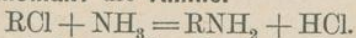


Mit KSH die den Alkoholen entsprechenden Thioalkohole oder Merkaptane,

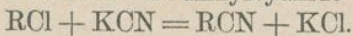


die sich von den Alkoholen durch Ersatz des O-Atomes durch S unterscheiden.

Mit **Ammoniak**: die **Amine**.



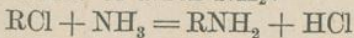
Mit Cyankalium: die Alkylcyanide oder Nitrile.



§ 10.

Amine.

Die Alkylamine leiten sich entweder von den Grenzkohlenwasserstoffen resp. deren Haloiden ab durch Ersatz des Cl durch NH_2 :

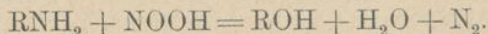


¹⁾ Von parum affinis, wenig verwandt, weil sie wenig reaktionsfähig sind.

oder vom Ammoniak durch Ersatz eines H durch Alkyl, was auf dasselbe herauskommt.

Sie werden dargestellt aus Alkylhaloid und Ammoniak.

Durch salpetrige Säure gehen sie in die Alkohole über:



Mit Chloroform und Kalilauge geben sie die übelriechenden Isonitrile von der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{N}:\text{C}$, die sich vom fünfwertigen N ableiten, oder wahrscheinlicher vom zweiwertigen C, und dann die Formel $\text{R}-\text{N}:\text{C}$ haben.

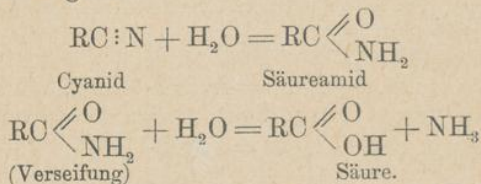
§ 11.

Cyanide.

Die Cyanide oder Nitrile leiten sich vom Alkylchlorid durch Ersatz des Cl durch CN ab.



Sie sind leicht in die **Carbonsäuren** überführbar, indem sie durch Wasseraufnahme zunächst in die Säureamide, dann in die Säuren selbst übergehen.



Man nennt nun diese Körperklasse entweder nach den Kohlenwasserstoffen mit der Endung „cyanid“ z. B. „Methyl-“, „Äthyl-“, „Butylcyanid“, oder mit der Endung „Nitril“ nach den Säuren, in die sie übergehen. So ist Propylcyanid, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$, das beim Verseifen in Buttersäure $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ übergeht, dasselbe wie Butyronitril. Methylcyanid CH_3CN , das Essigsäure gibt, ist Acetonitril. Blau-

säure HCN, die beim Verseifen in Ameisensäure HCOOH übergeht, ist also deren Nitril, und das Cyanogas $(\text{CN})_2$ das Nitril der Oxalsäure $(\text{COOH})_2$, da immer einfach dem CN des Nitrils das COOH der zugehörigen Säure entspricht. Durch Umkehrung der Reaktion sind die Nitrile mittels Wasserabspaltung aus den Säureamiden darstellbar.

§ 12.

Alkohole.

Die Alkohole sind charakterisiert durch die allen zukommende Gruppe $-\text{OH}^1$). Alle Alkohole enthalten dieses Radikal $-\text{OH}$, und jeder Körper, der die Gruppe $-\text{OH}$ enthält, ist im weitesten Sinne ein Alkohol. Da wir jetzt nur von Körpern mit einem Substituenten, von den Monoderivaten der Grenzkohlenwasserstoffe sprechen, so können wir den Alkoholen, die jetzt besprochen werden sollen, die allgemeine Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ oder einfach ROH geben. Wir nennen sie **einwertige Alkohole**, da sie die charakteristische Gruppe OH nur einmal enthalten. Nehmen wir nun z. B. den gewöhnlichen Alkohol von der Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, so ist dessen Konstitutionsformel: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

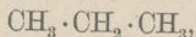
§ 13.

In diesem Alkohol ist also ein Alkylrest (in diesem Falle CH_3) mit der Gruppe CH_2OH verbunden. Nun können wir aber für dieses Alkyl jeden beliebigen Wert $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, z. B. C_2H_5 , C_4H_9 , $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ usw. einsetzen:

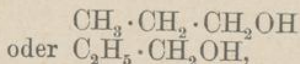
¹⁾ Es muß nachdrücklich darauf hingewiesen werden, daß diese alkoholische Hydroxylgruppe, auch Enolgruppe genannt, nichts zu tun hat mit dem OH^- -Ion der basischen Stoffe (vgl. Anorg. Chem.), wie es auch bei organischen Stoffen vorkommt. Die Körper mit alkoholischem Hydroxyl sind praktisch nicht elektrolytisch dissoziiert, keine Basen. Im Gegenteil ist das H der OH-Gruppe häufig durch Metall ersetzbar, wenn man z. B. Natrium in Alkohol auflöst.

wir bekommen stets Alkohole von demselben Typus, Alkohole mit der charakteristischen Gruppe CH_2OH , Alkohole von der Formel RCH_2OH . Diese nennt man **primäre Alkohole**.

Betrachten wir nun einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_3H_8 (das Propan). Für diesen ist nur eine Konstitutionsformel möglich:

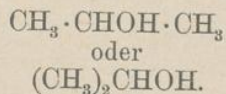


d. h. ein Methan, in dem 2 Wasserstoffe durch 2 Methylene ersetzt sind. Wir wollen aus diesem Kohlenwasserstoff den entsprechenden Alkohol darstellen, ersetzen also mit Hilfe des Jodids ein H durch OH. Es ist nun leicht einzusehen, daß hier zwei Möglichkeiten für diese Substitution vorliegen. Ersetzen wir in einer der beiden Methylgruppen ein H durch OH, so erhalten wir einen Alkohol von der Formel



also einen Alkohol von uns bereits bekanntem Typus, einen primären Alkohol, den gewöhnlichen oder Normal-Propylalkohol.

Anders, wenn wir in der CH_2 -Gruppe substituieren: dann erhalten wir einen Alkohol von der Formel

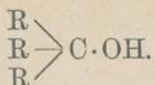


Dieser Alkohol, welcher also dem ersten isomer ist, der sog. Isopropylalkohol, stellt einen uns noch nicht bekannten Typus dar, den der **sekundären Alkohole** von der allgemeinen Formel



¹⁾ Um anzudeuten, daß die in einem System vorkommenden Radikale R auch verschieden sein können, bezeichnet man sie mit R, R' usw.

Es gibt nun auch Alkohole von der allgemeinen Formel

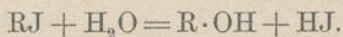


Diese bezeichnet man als **tertiäre Alkohole**.

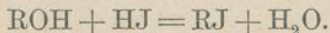
§ 14.

Für alle einwertigen Alkohole gelten nun folgende Gesetze:

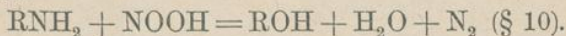
1. Sie sind darstellbar aus den Monohalogeniden der Grenzkohlenwasserstoffe durch Wasser oder besser durch wasserübertragende Agentien, z. B. kohlensaures Kali: Einfache Substitution des J gegen OH:



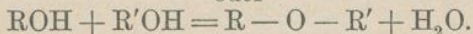
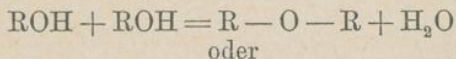
2. Sie sind in umgekehrter Reaktion durch Erhitzen mit Jodwasserstoff wieder in die ihnen entsprechenden Jodide der Grenzkohlenwasserstoffe zurückzuverwandeln:



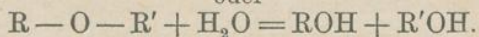
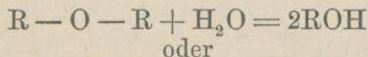
3. Sie entstehen aus den Aminen durch salpetrige Säure:



4. Zwei Moleküle eines Alkohols oder zweier verschiedener Alkohole geben durch Kondensation (Wasserabspaltung) die einfachen bzw. gemischten **Äther**, die als Anhydride der Alkohole aufzufassen sind:



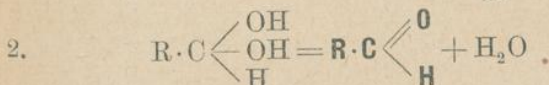
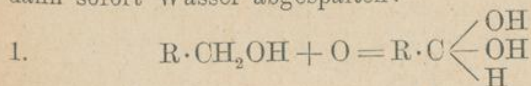
Auch diese Reaktion ist natürlich umkehrbar, indem die Äther durch Hydrolyse in Alkohole zerlegt werden:



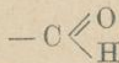
§ 15.

Dies sind die Reaktionen aller einwertigen Alkohole¹⁾. Sehr wichtig sind nun die Reaktionen, in denen sich die primären von den sekundären, diese wieder von den tertiären Alkoholen unterscheiden. Diese beruhen auf ihrem verschiedenen Verhalten bei der **Oxydation**.

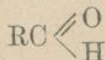
Unterwerfen wir einen primären Alkohol (Allgemeine Formel RCH_2OH) der Oxydation, so wird zuerst ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt, dann sofort Wasser abgespalten:



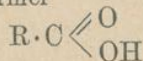
Wir erhalten bei der Oxydation primärer Alkohole zunächst Körper mit der charakteristischen Gruppe



also der allgemeinen Formel



Diese Körper nennt man Aldehyde²⁾. Jeder Körper, der die Gruppe CHO enthält, ist ein Aldehyd. Die **Aldehyde** sind also die ersten Oxydationsprodukte **primärer** Alkohole. Doch hiermit ist die Reaktion noch nicht zu Ende. Die Aldehyde sind sehr leicht weiter zu oxydieren. Durch Ersatz des H der Aldehydgruppe gegen OH werden sie zu Körpern von der Formel



¹⁾ Es gibt davon einige, hier zu übergehende Ausnahmen, z. B. sind von tertiären Alkoholen keine Äther bekannt.

²⁾ Zusammengezogen aus Alkohol dehydrogenatus.

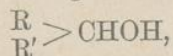
Diese Körper nennen wir **Carbonsäuren** oder einfach Säuren.

Jede Verbindung, welche die Gruppe — COOH (Carboxylgruppe) enthält, ist eine Carbonsäure.

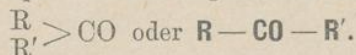
Mit dieser Stufe ist die Oxydation beendet, eine weitere Oxydation ist nur dann möglich, wenn das Molekül zersprengt wird.

§ 16.

Oxydieren wir in derselben Weise einen **sekundären Alkohol** von der allgemeinen Formel

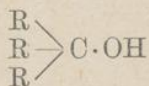


indem wir zwei Wasserstoffe wegoxydieren, so erhalten wir einen Körper von der allgemeinen Formel



Diese Körper nennen wir **Ketone**. Jede Verbindung, die diese charakteristische Gruppe — CO — enthält, ist ein Keton. Eine weitere Oxydation ist hier ohne Sprengung des Moleküls nicht mehr möglich, da ja die Ketongruppe (Carbonylgruppe) kein H-Atom mehr trägt.

Tertiäre Alkohole von der allgemeinen Formel



sind überhaupt ohne Sprengung des Moleküls nicht zu oxydieren.

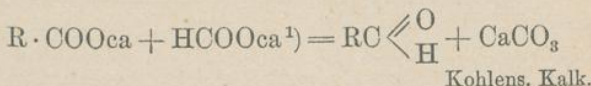
§ 17.

Aldehyde.

Die Aldehyde sind Zwischenglieder zwischen den primären Alkoholen und den Carbonsäuren. Dem entsprechen auch ihre Reaktionen:

Sie werden dargestellt:

1. durch Oxydation **primärer** Alkohole, z. B. mittelst Chromsäure,
2. durch Reduktion der Carbonsäuren resp. ihrer Kalksalze mit Ameisensäurem Kalk:



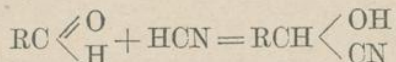
Man nennt die Aldehyde nach den zugehörigen Säuren, z. B. Acetaldehyd $\text{CH}_3 \text{CHO}$.

Ihre Eigenschaften sind folgende:

1. Da sie sehr leicht zu Säuren oxydiert werden können, wirken sie selbst stark reduzierend, sie reduzieren z. B. Silbersalze zu metallischem Silber (Silberspiegel).

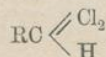
2. Sie sind zu primären Alkoholen zu reduzieren.

3. Ihre wichtigste Eigentümlichkeit ist die Fähigkeit zu **Additionsreaktionen**; da sie eine doppelte Bindung enthalten, können sie Atome oder Atomgruppen anlagern und neue Körper bilden. Sie binden z. B. Ammoniak, schwefligsaures Natrium, vor allem aber Blausäure, wobei Körper von folgender Formel entstehen:

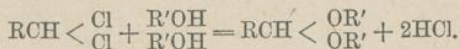


die sog. Cyanhydrine, die bei der Verseifung in Oxy Säuren übergehen (vgl. § 11).

4. Ihr Sauerstoffatom ist leicht (durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid) durch zwei Chloratome ersetzbar, wobei Chloride von der Formel

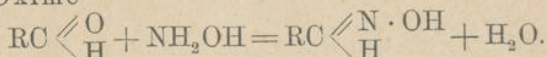


entstehen. Diese geben mit Alkohol die Acetale.



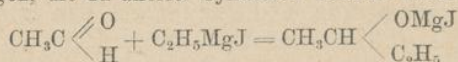
¹⁾ ca = $\frac{1}{2}$ Ca.

5. Durch Einwirkung von Hydroxylamin entstehen die Oxime



6. Durch Phenylhydrazin und ähnliche Hydrazine entstehen die sehr wichtiger Hydrazone und Osazone (vgl. § 78).

7. Mit Magnesiumhalogenalkyl (S. 70) geben sie Additionsverbindungen, die zu allerlei Synthesen benutzt werden können.

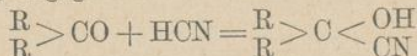


§ 18.

Ketone.

Die Ketone unterscheiden sich von den Aldehyden nur dadurch, daß sie nicht reduzieren, da sie selbst nicht oxydabel sind, daß sie ferner auch natürlich nicht zu primären, sondern zu sekundären Alkoholen reduzierbar sind.

Sonst zeigen sie sehr ähnliche Eigenschaften, namentlich auch die Additionsreaktionen, z. B. mit Blausäure, dagegen nicht mit Ammoniak.

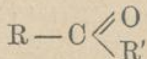


Ferner die Oxim- und Hydrazonbildung, sowie die Anlagerung von Magnesiumhalogenalkyl usw.

Man kann sich auch die Ketone von den Aldehyden abgeleitet denken durch Ersatz des Wasserstoffes der

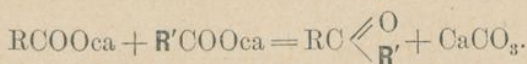
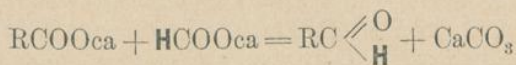


Gruppe, des sog. typischen Wasserstoffes durch Alkyl:

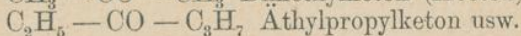
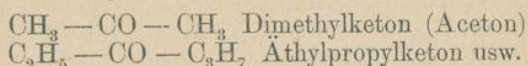


Darum kann man auch die Ketone in ähnlicher Weise darstellen, wie die Aldehyde: aus den Kalksalzen

organischer Säuren, nur nicht mit Ameisensäure, sondern mit Kalksalzen höherer Fettsäuren, in denen der Wasserstoff der Ameisensäure durch Alkyl ersetzt ist. Ich stelle beide Reaktionen nebeneinander:



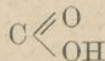
Man stellt also Ketone dar durch Destillation der Kalksalze organischer Säuren, deren an die Carboxylgruppe gebundene Alkyle dann an die Carbonylgruppe treten; so gibt essigsaurer Kalk für sich Aceton CH_3COCH_3 ; essigsaurer und buttersaurer Kalk zusammen dagegen Methylpropylketon $\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$ usw. Auch die aromatischen Säuren geben so Ketone. Ihre Benennung richtet sich nach den Alkylen, die an das $-\text{CO}-$ gebunden sind, z. B.



Einbasische Säuren.

§ 19.

Die einbasischen Säuren, die sogenannten Fettsäuren, stellen Substitutionsprodukte der Grenzkohlenwasserstoffe durch die charakteristische Gruppe



dar, haben also die allgemeine Formel RCOOH .

Sie werden dargestellt:

1. durch Oxydation der primären Alkohole und der Aldehyde (§ 15),
2. durch Verseifung der Nitrile (§ 11),
3. durch Verseifung der Säureester (§ 12).

§ 20.

Bei den Säuren tritt uns in großer Wichtigkeit eins der Fundamentalgesetze der organischen Chemie entgegen:

Hat in einem Kohlenwasserstoff irgendeine einfache Substitution stattgefunden, so reagiert das Substitutionsprodukt nach zwei Richtungen hin:

1. **Reagiert es unter Umständen ganz unabhängig von dem Stamm, an dem die Substitution erfolgt ist, nach dem Wesen der eingeführten Gruppe:** so bewirkt z. B. die Einführung von Chlor, von NH_2 , von COOH im allgemeinen die Entstehung ähnlicher Körper, gleichgültig, in welchen Stamm diese Einführung erfolgt ist; dies berechtigt uns, von den Eigenschaften der Alkohole, Säuren usw., ganz im allgemeinen zu sprechen.

2. **Reagiert der Stamm unter Umständen ganz unbekümmert um das Eintreten des Substituenten wiederum wie ein Kohlenwasserstoff**, indem er neue Substitutionen zuläßt.¹⁾

Dieses Gesetz findet schon in den besprochenen Kapiteln vielfach Geltung, und im speziellen Teil werden wir dafür Beispiele finden, aber bei den Säuren ist es besonders wichtig und besonders einfach zu verstehen. Nehmen wir hier einmal ein bestimmtes Beispiel, die Essigsäure



Diese Verbindung besteht aus zwei Teilen, von denen nun jeder für sich reagieren kann:

A. der Carboxylgruppe COOH .

B. dem Kohlenwasserstoffrest „Methyl“.

¹⁾ Ich bin mir wohl bewußt, daß es kühn ist, dieses Gesetz aufzustellen, da es zahlreiche Ausnahmen hat; doch da diese Ausnahmen zum größten Teil nicht in den Rahmen dieses Büchleins fallen, andererseits dies Gesetz für das Verständnis der Reaktionen von großer Wichtigkeit werden kann, so glaube ich dafür Entschuldigung zu finden.

§ 21.

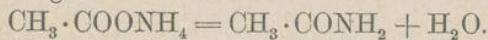
A.

Jede COOH-Gruppe, mag sie befestigt sein wo immer, reagiert in folgender Weise:

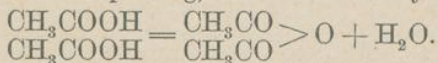
1. Sie gibt mit Basen Salze.
2. Mit Alkoholen Ester¹⁾.
3. Mit Phosphortrichlorid Körper von der Formel XCOCl, wobei X jede beliebige Kombination bezeichnen mag. Diese Körper nennt man Säurechloride. Um sie einzeln zu bezeichnen, hat man die sogenannten „Reste“ oder „Radikale“ der einzelnen Säuren, die Gruppe XCO — besonders benannt, z. B. Acetyl (von der Essigsäure) CH₃CO —, Propionyl C₂H₅CO — (nicht zu verwechseln mit Propyl C₃H₇ —) und allgemein Acyl (von Acidum, die Säure). Von der Essigsäure heißt dieses Produkt also Acetylchlorid. Ebenso existieren natürlich Bromide usw.
4. Ferner sind wichtige Derivate die Säureamide von der Formel



die aus den Säurechloriden durch Ammoniak (Substitution), aus den Nitrilen (§ 11) durch Wasseraufnahme, und den Ammoniumsalzen durch Wasserabspaltung entstehen:



5. Geben 2 Moleküle der Säuren durch Kondensation (Wasserabspaltung) die Säureanhydride²⁾



Alle diese Derivate sind dadurch charakterisiert, daß die Carboxylgruppe reagiert; da nun die Säurenatur durch die **Carboxylgruppe** bedingt wird, diese aber in den neuen Derivaten nicht mehr intakt ist, so sind diese Derivate **keine Säuren mehr**;

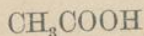
¹⁾ Mit verschwindenden Ausnahmen.

²⁾ Allerdings geben nicht alle Säuren Anhydride.

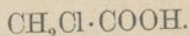
und diesem Umstand trägt auch ihre Benennung Rechnung. Wir sahen vorhin, daß Chlormethan und Methylchlorid dasselbe bedeuten; man könnte nun auch annehmen, daß man Acetylchlorid CH_3COCl auch Chloressigsäure nennen dürfte. Das wäre aber falsch. Acetylchlorid ist nach den Prinzipien der Nomenklatur ein Additionsprodukt von Acetyl und Chlor, von $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$ und Cl , also gleich CH_3COCl . Wenn ich aber einen Körper Chloressigsäure nennen will, so muß es sich tatsächlich um eine **Säure** handeln, d. h. die Carboxylgruppe muß intakt sein. Es handelt sich also bei der Chloressigsäure um ein Chlorsubstitutionsprodukt der Essigsäure, bei dem die Carboxylgruppe COOH intakt bleibt. Wir gelangen hier also zu

B.

den **Reaktionen des Stammes** unbekümmert um die Carboxylgruppe; zu den Substitutionen, die man in unserem Falle

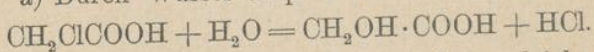


mit dem CH_3 vornehmen kann. CH_3 ist ein Kohlenwasserstoffrest, in den ich z. B. Chlor hineinsubstituieren kann. Dann bekäme ich also



Dies ist eine Essigsäure, in deren Stamm Chlor substituiert ist, aber eine wirkliche **Säure**: die **Chloressigsäure**. Dieses Chloratom, das im Kohlenwasserstoffrest steckt, ist nun aller Umwandlungen fähig, deren ein Chloralkyl fähig ist (s. § 9), d. h. es geht über:

a) Durch Wasser resp. Alkalien in OH :



Wir erhalten also einen Körper, der zugleich Alkohol und Säure ist, die **Oxyessigsäure** oder Glykolsäure (§ 29).

b) Durch Ammoniak in NH_2 und liefert so einen Körper, der zugleich Amin und Säure ist, die

Aminoessigsäure oder Glykokoll $\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$.

c) Durch Cyankalium in CN und ergibt die **Cyanessigsäure** $\text{CH}_2\text{CN} \cdot \text{COOH}$.

Auch andere Substituenten können in das CH_3 der Essigsäure eintreten, z. B. Acetyl CH_3CO . Dann erhalten wir eine Säure von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, die sog. **Acetessigsäure**. Diese Säure enthält außer der Carboxyl- noch die Ketongruppe CO : ist folglich eine Ketonsäure.

In ähnlicher Weise sind weiterhin die mannigfachsten Kombinationen möglich.

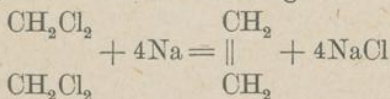
Doppelte Substitution.

§ 22.

Wir sind bereits im letzten Paragraphen von den einfachen Substitutionen abgegangen und haben Körper mit zwei Substituenten kennen gelernt. Wir müssen jetzt aber des besseren Verständnisses halber zum Methan zurückkehren. Ersetzen wir nicht nur ein, sondern zwei Wasserstoffe im Methan durch Chlor, so erhalten wir einen Körper von der Formel CH_2Cl_2 . Dieser Körper heißt natürlich Dichlormethan. Man nennt ihn aber auch Methylendichlorid, indem man den Rest CH_2 : als „Methylen“ bezeichnet. Dieser Körper reagiert nun ganz analog dem Monochlormethan.

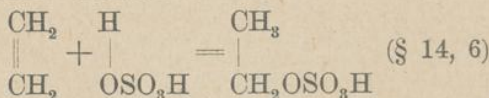
§ 23.

Zunächst kann man auch aus diesem Chlorid eine homologe Reihe von Kohlenwasserstoffen aufbauen, indem man ihm das Cl durch Natrium entzieht und so zwei Methylenreste aneinanderhängt.

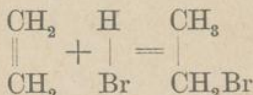


Wir gelangen auf diese Weise zu Kohlenwasserstoffen von der Formel C_nH_{2n} , zu ungesättigten

Kohlenwasserstoffen, den sog. **Olefinen**. Diese Olefine sind nun erstens wie jeder Kohlenwasserstoff substituierbar, z. B. durch Cl. Vor allem aber tragen sie den Charakter ungesättigter Verbindungen, d. h. sie lassen leicht Additionsreaktionen zu. So vereinigt sich Äthylen C_2H_4 mit Schwefelsäure zu Äthylschwefelsäure:



mit Brom- oder Chlorwasserstoff zu Monohalogeniden:



Auch unterscheiden sich die Olefine von den Paraffinen durch eine viel größere Reaktionsfähigkeit gegen oxydierende Mittel, z. B. Permanganat. Sie werden an der Stelle der doppelten Bindung gesprengt, und die Bruchstücke zu Säuren oxydiert. Hieraus ist auch erkennbar, daß eine solche „doppelte Bindung“ zweier Atome nicht etwa fester ist als eine einfache, sondern im Gegenteil leichter gesprengt wird. Nach der Theorie von *Baeyer* herrscht zwischen den doppelt gebundenen C-Atomen eine Spannung, die nach Ausgleich drängt. Dieser kann durch Auflösung der Doppelbindung mittelst Addition oder Sprengung erfolgen.

§ 24.

Auch die übrigen Reaktionen der Dichlorprodukte der Paraffine, der Alkylendichloride¹⁾, sind denen der Monohaloide ganz analog.

Nur treten hier schon vom Äthan ab Isomerien auf. Wir können in das Äthan $CH_3 \cdot CH_3$ auf zwei verschiedene Weisen 2 Chloratome hineinbringen:

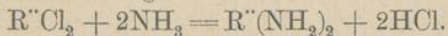
1. $CH_3 - CH \cdot Cl_2$
2. CH_2Cl
|
 CH_2Cl

¹⁾ Alkylen schreibt man R“.

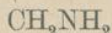
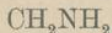
Ersteres heißt unsymmetrisches Dichloräthan oder **Äthylidendichlorid**, letzteres symmetrisches Dichloräthan oder **Äthylendichlorid**. Viel wichtiger und, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, stets gemeint sind die symmetrischen Produkte.

§ 25.

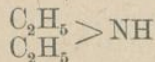
Die Dichloride geben mit Ammoniak **Diamine**:



So Äthylendichlorid das Äthylendiamin:



Nicht zu verwechseln mit den Diaminen sind die Amine, die durch doppelte oder dreifache Substitution im Ammoniak entstehen, z. B. **Diäthylamin**



das durch Einwirkung von 2 Mol. Äthylchlorid auf Ammoniak, und **Triäthylamin**



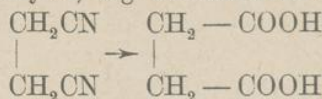
das durch dreifache Einwirkung von Äthylchlorid auf NH_3 entsteht. Nach der Substitution im Ammoniak nennt man die Amine primär, sekundär, tertiär, wie die Alkohole, nach der **Zahl der Aminogruppen** einwertig, zweiwertig usw.

Die zweiwertigen Amine reagieren genau wie die einwertigen, gehen z. B. mit salpetriger Säure in die zweiwertigen Alkohole über.

§ 26.

Ebenfalls den Monosubstitutionsprodukten analog sind die **Dicyanide**, die aus den Dichloriden durch KCN

entstehen. Sie geben bei der Verseifung (§ 11) Säuren mit zwei Carboxylen, sog. **zweibasische Säuren**:

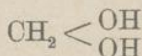


Äthylendicyanid Äthandicarbonsäure (Bernsteinsäure).

§ 27.

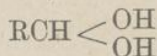
Am wichtigsten sind auch hier die **zweiwertigen Alkohole** und ihre Derivate, die ganz analog den einwertigen aus den Dihaloiden durch Wasser entstehen.

Der einfachste Alkohol wäre der Methylenalkohol,

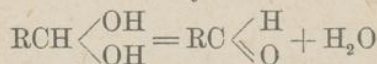


doch dieser ist nicht existenzfähig.

Wir stoßen hier wieder auf ein wichtiges Gesetz: zwei Hydroxylgruppen können nicht an einem Kohlenstoff sitzen. Alle Alkohole also, die sich von den asymmetrischen Dichloriden von der Formel RCHCl_2 ableiten würden, mit der allg. Formel



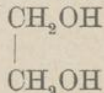
sind nicht existenzfähig, sondern spalten sofort Wasser ab und werden zu Aldehyden:



Durch Verseifung der asymmetrischen Dichloride erhält man also stets Aldehyde, nicht Alkohole¹⁾.

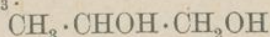
Dagegen sind die Äther dieser Alkohole beständig, die sog. Acetale (§ 18), die man aus diesen Dichloriden durch Alkohole erhält.

Wohl beständig sind aber die zweiwertigen symmetrischen Alkohole, deren einfachster Repräsentant:



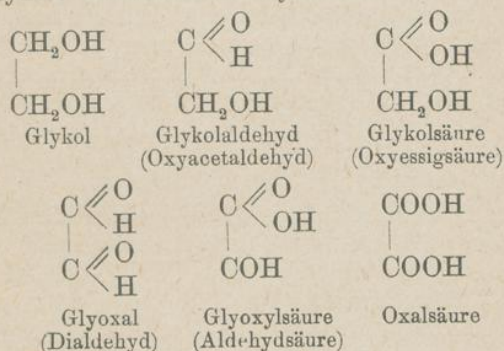
¹⁾ Eine Ausnahme ist das Chloralhydrat, s. S. 82.

Glykol genannt wird. Das Glykol hat zwei CH_2OH -Gruppen. Es ist also beiderseitig primär: Es ist ein **zweiwertiger diprimärer Alkohol**. Sowie aber in einer der beiden CH_2OH -Gruppen eine Substitution erfolgt, z. B. durch CH_3 :



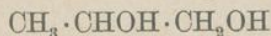
so wird die eine Gruppe sekundär; dieser Alkohol, das Methylglykol, ist also primär-sekundär. Ähnlich gibt es diskundäre, sekundär-tertiäre usw. Alkohole.

Das Glykol ist also ein diprimärer Alkohol. Als solcher reagiert es auch bei der Oxydation. Die primären Alkohole (§ 15) geben zunächst Aldehyde, dann Säuren. Wir können nun beide CH_2OH -Gruppen des Glykols nacheinander oxydieren:

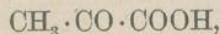


Als Endresultat finden wir also eine zweibasische Säure, die Oxalsäure.

Sekundär-primäre Alkohole geben Ketonsäuren:



führt zu



der Brenztraubensäure. Diskundäre Alkohole geben

Diketone: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

Hydrobenzoïn

wird zu $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
Benzil

Als Zwischenprodukte finden sich Oxyaldehyde, Oxyketone, Oxysäuren, Aldehydsäuren usw.

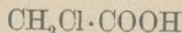
Wir finden hier wieder einen wichtigen Grundsatz:

Jeder Substituent reagiert nach seiner Natur, mag er stehen, wo es auch sei. Es ist dies nur eine Erweiterung des im § 20 ausgesprochenen Gesetzes. Die Gruppe CH_2OH reagiert stets als ein primärer, CHOH stets als sekundärer Alkohol, CO stets als Keton usw. Wir wollen nun diesen Grundsatz wieder an einer wichtigen Gruppe verwenden, den

Säurederivaten.

§ 28.

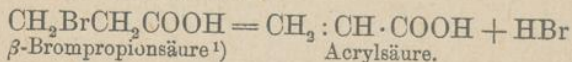
Wir haben bereits oben eine kleine Anzahl von Derivaten der Essigsäure kennen gelernt. Wir sahen, daß sich in den Stamm der Essigsäure zunächst Chlor einführen läßt. Wir erhielten einen Körper von der Formel



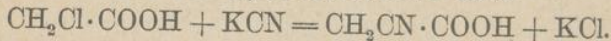
die Chloressigsäure.

Ebenso ist es möglich, durch weitere Einführung von Chlor auch Di- und Trichloressigsäure darzustellen, denen die Formeln $\text{CHCl}_2 \cdot \text{COOH}$ und $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$ zukommen.

Diese Halogenderivate der Essigsäure, und ebenso aller anderen Fettsäuren, reagieren ebenso wie andere Haloide, z. B. spalten sie von der Chlorpropionsäure an Halogenwasserstoff ab und gehen in ungesättigte Säuren über:

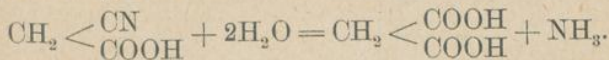


Sie gehen ferner mit Ammoniak in Aminosäuren, mit Cyankalium in die Cyanfettsäuren über:



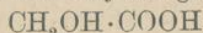
¹⁾ Man bezeichnet bei Säuren die Stellung der Substituenten vom Carboxyl an gerechnet mit α , β , γ usw.

In der Cyanessigsäure haben wir also eine Verbindung, die zugleich Säure und Nitril ist. Die Nitrilgruppe geht aber beim Verseifen in die Carboxylgruppe über (§ 11), so daß wir aus den Cyanfett-säuren dadurch zweibasische Säuren erhalten, aus Cyanessigsäure z. B. Malonsäure:



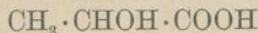
§ 29.

Am wichtigsten sind auch hier wieder die Alkoholsäuren, die man kurz als **Oxysäuren** bezeichnet. Sie entstehen u. a. aus den Oxycyaniden durch Verseifung (§ 18). Wir haben die Oxyessigsäure

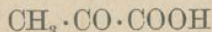


bereits als Zwischenprodukt bei der Oxydation des Glykols kennen gelernt. Bei weiterer Oxydation geht sie in Oxalsäure über.

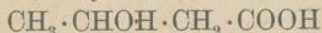
Andere Oxysäuren, die eine sekundäre Alkoholgruppe enthalten, gehen bei der Oxydation in Keton-säuren über, z. B. liefert Milchsäure:



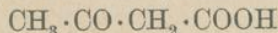
bei der Oxydation Brenztraubensäure:



Ähnlich liefert β -Oxybuttersäure

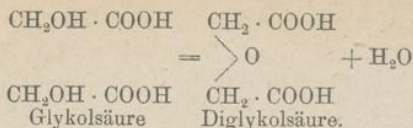


die Acetessigsäure oder β -Ketobuttersäure.

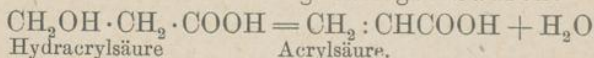


Selbstverständlich läßt sich auch diese Reaktion umkehren, indem aus Ketosäuren durch Reduktion Oxysäuren erhalten werden.

Auch die anderen Alkoholreaktionen lassen sich mit diesen Oxysäuren vornehmen. So geben sie z. B. ätherartige Anhydride, indem sich zwei Moleküle unter Wasserabspaltung aus der Alkoholgruppe vereinigen (§ 12).



Sie spalten ferner aus einem Molekül ein Molekül Wasser ab und bilden ungesättigte Säuren:



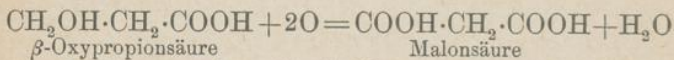
Diese ungesättigten Säuren reagieren nun wieder genau wie andere ungesättigte Körper, d. h. sie lassen leicht Additionsreaktionen zu, addieren z. B. Wasser, Brom usw.

§ 30.

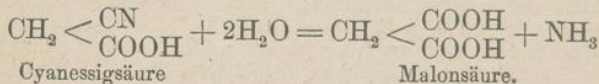
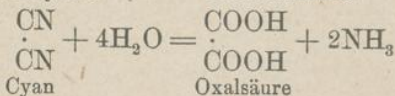
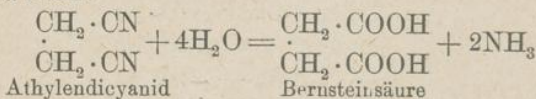
Zweibasische Säuren.

Die zweibasischen Säuren sind durch das Vorhandensein von zwei Carboxylgruppen charakterisiert. Sie folgen im übrigen völlig den Gesetzen, die für die einbasischen Säuren gelten:

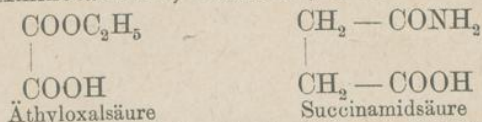
1. Sie entstehen durch Oxydation derjenigen Alkoholsäuren, die eine primäre Alkoholgruppe enthalten.



2. Sie entstehen durch Verseifung aus den betreffenden Nitrilen; d. h. entweder aus den Dicyaniden der Kohlenwasserstoffe oder aus den Cyanfettsäuren:

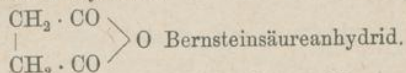


3. Sie geben ganz analog den einbasischen Säuren mit Basen Salze, mit Alkoholten Ester; ferner Säurechloride, -amide usw.; nur ist hier die Möglichkeit gegeben, daß nur eine Carboxylgruppe esterifiziert oder amidiert wird und so Estersäuren oder Amidsäuren (nicht Aminosäuren!!) entstehen, z. B.

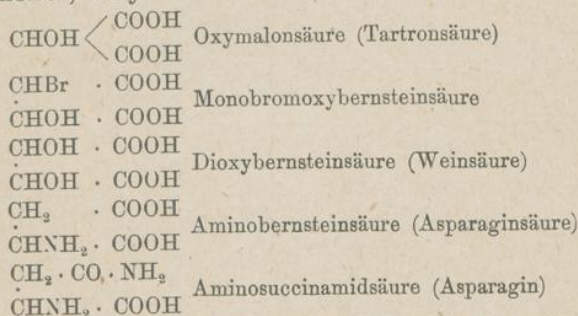


die dann natürlich einbasische Säuren sind, da ja nur eine Carboxylgruppe intakt bleibt.

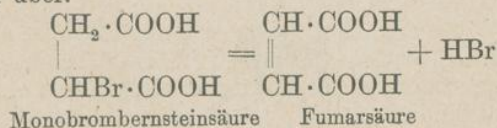
4. Sie bilden häufig Anhydride aus einem Molekül, sogenannte innere Anhydride:

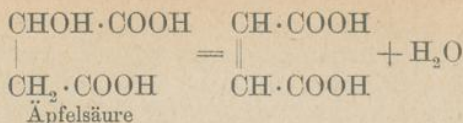


5. Sie sind wie alle anderen Säuren auch im Stamm zu substituieren und bilden so Chlor-, Amino-, Oxy- usw. Säuren, z. B.:



Die zweibasischen Halogen- und Oxysäuren gehen ebenfalls leicht in ungesättigte zweibasische Säuren über.



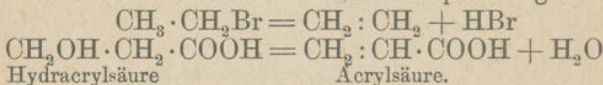


Ganz ähnliche Verhältnisse finden wir auch bei drei- und mehrbasischen Säuren.

Ungesättigte Verbindungen.

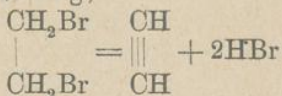
§ 31.

Wir sind den ungesättigten Verbindungen schon mehrfach begegnet. Doch wollen wir ihre Entstehung und ihr Verhalten noch einmal kurz rekapitulieren. Ungesättigte Körper im weiteren Sinne sind alle, die eine doppelte oder dreifache Bindung enthalten (z. B. Aldehyde, Cyanide usw.), doch nennt man ungesättigte Körper im engeren Sinne nur solche, die eine Mehrbindung zwischen zwei Kohlenstoffen enthalten, sich also ableiten vom Äthylen $\text{CH}_2:\text{CH}_2$ oder vom Acetylen $\text{CH}:\text{CH}$. Sie entstehen allgemein aus den Halogen- oder Oxyprodukten gesättigter Verbindungen durch Halogenwasserstoff- oder Wasserabspaltung:



Alle ungesättigten Körper addieren leicht, z. B. Brom: $\text{CH}_2:\text{CH}_2 + \text{Br}_2 = \text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$.

Aus diesen Bromprodukten läßt sich wieder Bromwasserstoff abspalten; dadurch entstehen Körper mit dreifacher Bindung,

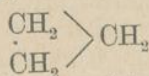


die Körper der sog. Acetylenreihe (nach dem ersten Glied, dem Acetylen $\text{CH}:\text{CH}$). Diese Verbindungen zeigen noch stärker ungesättigten Charakter als die mit Doppelbindung.

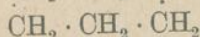
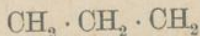
Cyclische Verbindungen.

§ 32.

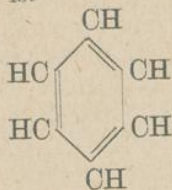
Während die bisher erwähnten Gruppen von Substanzen eine offene Kette von C-Atomen enthielten, gibt es nun zahlreiche Stoffe, die ringförmige Bildungen enthalten. Ein Ring ist schließlich auch jedes Anhydrid einer zweibasischen Säure, z. B. Bernsteinsäureanhydrid (§ 30). Doch versteht man unter cyclischen Substanzen vor allem diejenigen, bei denen die C-Atome Ringe bilden (carbocyclische Ringe). Der einfachste ist das Trimethylen:



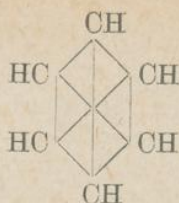
analog Tetramethylen usw. bis Hexamethylen



Während nun die Derivate dieser Ringe (Chloride, Alkohole usw.) keine prinzipiell verschiedenen Eigenschaften von den offenen Ketten zeigen, tritt bei den Ringen mit 6 Kohlenstoffen eine durchgreifende Verschiedenheit im chemischen Wesen ein, sobald sie die Hälfte des Wasserstoffes verlieren. Dann gehen die Hexamethylderivate über in die Derivate des Benzolringes C_6H_6 . Die Art der Bindung der 6 C-Atome steht noch nicht zweifellos fest: die einfachste Benzolringformel (*Kekulé*) ist



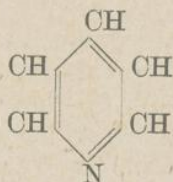
nach der immer eine einfache und eine doppelte Bindung im Ring alternieren. Eine andere ebenfalls viel diskutierte Struktur ist



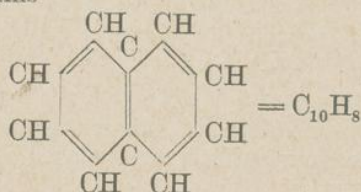
Jedenfalls hat jedes C-Atom noch eine Valenz frei, die im einfachsten cyclischen Kohlenwasserstoff, dem Benzol selbst, an H gebunden ist. Durch Anlagerung von H kann man eine oder mehrere Doppelbindungen lösen, und kommt schließlich zum Hexame hylene.

Auf die Verschiedenheiten dieser carbocyclischen Ringe gegen offene Ketten kommen wir gleich zurück. Hier seien nur noch die weiteren Ringbildungen erwähnt:

1. Die einzelnen Ringsysteme müssen nicht nur aus C-Ketten bestehen; es können auch andere Atome eintreten, vor allem Stickstoff, auch Sauerstoff und Schwefel. Dann erhält man heterocyclische Ringgebilde. So z. B. den Pyridinkern



2. Es können mehrere einzelne Ringgebilde wiederum zusammentreten, z. B. zu Doppelringen von der Form des Naphthalins



oder sogar zu drei- und mehrgliedrigen Ringen. Auch können sich carbocyclische mit heterocyclischen Ringen zu Doppelsystemen paaren, wie im Chinolin (§ 103).

Wir wollen nun die wichtigsten Reaktionen vor allem des Benzols studieren.

Da das Benzol Doppelbindungen enthält, läßt es Additionsreaktionen zu. Wird z. B. eine Doppelbindung gelöst, kann man 2 Cl oder 2 H addieren und erhält so Derivate der „hydrierten“ Kerne. Bei völliger Hydrierung erhält man Hexamethylderivate.

Einfache Substitutionen.

§ 33.

Viel wichtiger sind die Substitutionsreaktionen. Man kann zunächst eins der 6 Wasserstoffatome des Benzols substituieren. Ebenso wie das Methan ist auch das Benzol das niedrigste Glied einer homologen Reihe: man kann ein Wasserstoffatom durch Methyl, Äthyl, Propyl usw. ersetzen. Dann erhält man Methylbenzol, Äthylbenzol usw. Es geschieht dies in ähnlicher Weise wie in der Fettreihe mit Hilfe der Halogensubstitutionsprodukte. (§ 10.) An welcher Stelle des Ringes der Eintritt erfolgt, ist gleichgültig; die 6 C-Atome sind gleichwertig, es gibt nur ein Monosubstitutionsprodukt des Benzols.

Aber während bei der Fettreihe die Monohaloide die einzigen Substitutionsprodukte waren, die man direkt aus den Kohlenwasserstoffen erhalten konnte; während sie ferner dort mit Leichtigkeit ihr Halogen gegen andere Gruppen austauschten, zeigen die Kohlenwasserstoffe der Benzolklasse ein anderes Bild:

1. Die Haloide sind nicht oder nur mit großen Schwierigkeiten imstande, ihr Halogen gegen andere Gruppen auszutauschen.

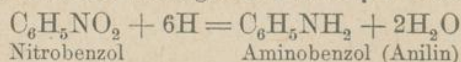
2. Die Kohlenwasserstoffe selbst sind durchaus nicht nur gegen die Halogene empfindlich, sondern noch gegen eine Anzahl anderer Agentien, namentlich **Salpetersäure** und **Schwefelsäure**.

§ 34.

Schwefelsäure gibt die sog. **Sulfosäuren**: ArSO_3H ,¹⁾ z. B. Benzolsulfosäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, sehr reaktionsfähige Körper, die die Sulfogruppen verhältnismäßig leicht gegen andere Gruppen austauschen.

Salpetersäure gibt bei der Einwirkung auf aromatische Körper fast stets die sogenannten **Nitroprodukte** von der allgemeinen Formel ArNO_2 .

Die Nitrokörper, die in der Fettreihe keine große Bedeutung besitzen und meist schwer zugänglich sind, haben bei den Benzolkörpern große, auch praktische, Wichtigkeit erlangt, da sie sehr leicht darstellbar sind und bei ihrer Reduktion die in der aromatischen Reihe so eminent wichtigen **Aminokörper** liefern.



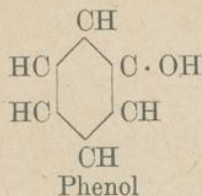
Alle Besonderheiten in der Substitution aromatischer Stoffe treten nur dann hervor, wenn die Substitution an den im Ring selbst gebundenen Kohlenstoffen, dem Kern erfolgt. Geht sie aber an den Kohlenstoffen vor sich, die nicht im Kern sitzen, sondern in den Ketten, die ihrerseits erst wieder in den Kern eingetreten sind (Methyl, Äthyl usw.), den Seitenketten, so folgen die Reaktionen den Gesetzen der Fettreihe. So ist im Methylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$, der H der Methylgruppe leicht durch Cl, nicht aber durch die Sulfogruppe direkt ersetzbar. Auch die Eigenschaften dieser Substanzen, die sich von solchen gemischten Radikalen, wie Benzyl $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot$, Phenyläthyl usw., ableiten, entsprechen eher denen der Fettreihe.

Eine ebenfalls für das Benzolsystem charakteristische Eigentümlichkeit ist die, daß man relativ leicht die gesamten Seitenketten wegoxydieren kann, wobei die Carbonsäuren des Benzols entstehen, z. B. Benzoesäure aus Methylbenzol.

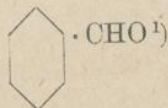
¹⁾ Als Ar schreibt man ein aromatisches Radikal im allgemeinen, ebenso wie als R ein aliphatisches.

§ 35.

Weitere einfache Substitutionsprodukte des Benzols sind die Oxybenzole oder **Phenole**. Sie entsprechen den tertiären Alkoholen der Fettreihe, da sie ein diesen analog gebundenes Hydroxyl besitzen.



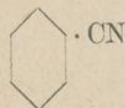
Der einfachste aromatische Aldehyd ist der **Benzaldehyd**:



Er zeigt alle Aldehydreaktionen. Die ihm entsprechende Säure, die **Benzoessäure**



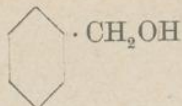
entsteht ganz normal durch Verseifung aus dem zugehörigen Nitril, dem **Cyanbenzol** (Benzonitril)



¹⁾ Man schreibt meist an Stelle der ganzen Formel des Benzolringes den einfachen Sechsring



Der ihm entsprechende primäre Alkohol ist der **Benzylalkohol**

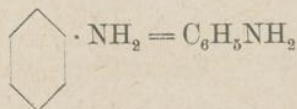


Hier ist die Hydroxylgruppe nicht in den Benzolkern, sondern in die Seitenkette eingetreten, infolgedessen hat dieser Stoff die Eigenschaften eines primären Alkohols, nicht eines Phenols.

Das einfachste Keton ist das **Acetophenon**,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH}_3$,
 ebenfalls in der Seitenkette substituiert.

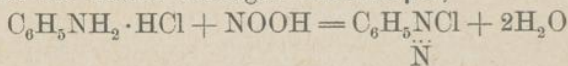
§ 36.

Weitaus die wichtigsten einfachen Substitutionsprodukte sind die Aminoverbindungen, die aus den Nitroderivaten durch Reduktion gewonnen werden. Das einfachste ist



das Aminobenzol = Phenylamin, oder **Anilin** ($\text{C}_6\text{H}_5 =$ Radikal **Phenyl**).

Bei der Fettreihe sahen wir, daß die Amine durch salpetrige Säure unter Stickstoffentwicklung in die Alkohole übergehen; in der aromatischen Reihe tun sie dies zwar auch, aber man kann bei dieser Reaktion Zwischenprodukte fassen. Aus Anilin und salpetriger Säure in saurer Lösung entstehen zunächst die höchst wichtigen **Diazokörper**,



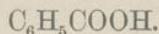
die beim Kochen mit Wasser dann erst ganz analog der Reaktion bei den Fettaminen in Phenol und Stickstoff zerfallen. Diese Diazokörper sind äußerst reaktionsfähig und von eminenter Bedeutung für die Farbstofftechnik.

Auch sie entstehen nur, wenn die Aminogruppe direkt am Kern sitzt; sobald sie in der Seitenkette sitzt, z. B. beim Benzylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, verhalten sich die Stoffe wie aliphatische Amine.

Mehrfache Substitutionen.

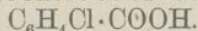
§ 37.

Die mehrfache Substitution beim Benzol und seinen Derivaten vollzieht sich genau nach denselben Grundgesetzen, wie in der Fettreihe; ist ein Substituent vorhanden, so kann sowohl dieser reagieren, als auch neue Substitution im Stamm stattfinden. Nehmen wir z. B. die Benzoesäure, die einfachste Carbonsäure des Benzols



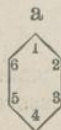
Hier reagiert entweder die Carboxylgruppe und zwar in ganz normaler Weise, indem das Radikal C_6H_5CO- , Benzoyl (nicht zu verwechseln mit Benzyl $C_6H_5CH_2-$!) Verbindungen eingeht. So bildet sie ein Benzoylchlorid C_6H_5COCl , Benzamid $C_6H_5CONH_2$, Ester, Salze usw. Oder es tritt Substitution im Stamm ein. Nehmen wir z. B. eine Substitution von Chlor im Stamm an, so erhalten wir bei einfacher Substitution eine

Monochlorbenzoesäure



Hier tritt nun aber bei den aromatischen Körpern eine wesentliche Komplikation dazu: Es gibt nicht eine Monochlorbenzoesäure, sondern **drei**; es gibt, allgemein gesagt, nicht ein Produkt mit zwei bestimmten Substituenten, sondern drei.

Nehmen wir das Benzolschema und substituieren an einer Stelle die Gruppe **a**,

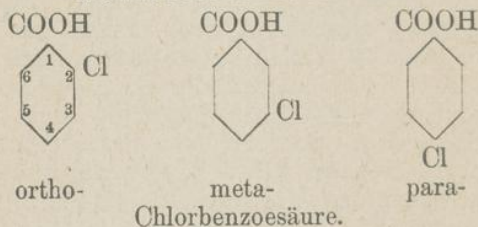


so sind drei Möglichkeiten, die Gruppe b • unterzubringen, und zwar:



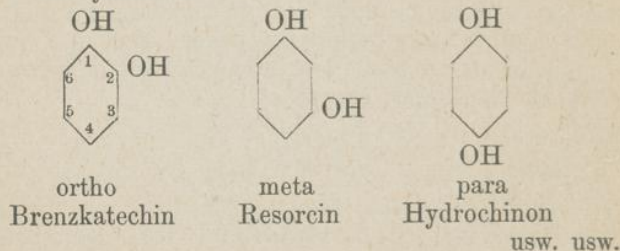
Die Stellung 5 ist mit 3, die Stellung 6 mit 2 identisch. Von diesen drei heißt nun die erste die „ortho“-Stellung und wird mit o oder 1,2 bezeichnet, die zweite „meta“ = m oder 1,3, die dritte „para“ = p oder 1,4. Kehren wir zu unserem Beispiel zurück, so haben wir folgende drei

Monochlorbenzoesäuren



Dieselben Verhältnisse treffen wir bei allen Disubstitutionsprodukten des Benzols, gleichgültig, ob beide Substituenten gleich oder verschieden sind. So gibt es drei Diaminobenzole: o-, m-, p-Phenylendiamin,

3 Dioxybenzole:



Bei den Tri- und Tetrasubstitutionsprodukten ist die Zahl der Isomeren bei gleichen Substituenten auch drei, bei ungleichen größer; bei Pentasubstitution ist bei gleichen Substituenten wieder nur eine Verteilung möglich. Man bezeichnet die Stellung der zahlreicheren Substituenten mit den Zahlen: z. B. 1, 3, 5 usw.

In den heterocyclischen und den mehrgliedrigen Kernen werden die Isomerieverhältnisse äußerst kompliziert, da schon für die Monosubstitutionsprodukte mehrere Isomere existieren.
