

J A N D E R

KURZER GRUNDRISS DER
ORGANISCHEN CHEMIE



BIBLIOTHEK WISSEN UND SCHAFFEN

KURZER GRUNDRISS
DER ORGANISCHEN CHEMIE

VON

ALEXANDER JANDER



FACHBUCHVERLAG GMBH LEIPZIG 1953

VORWORT

Die Teilung in organische und anorganische Chemie stammt aus dem Anfang des 19. Jahrhunderts. Zu dieser Zeit unterschied man streng zwischen der Chemie der „unbelebten“, mineralischen Welt und der Chemie der Organismen. Die Entstehung aller im Pflanzen- und Tierreich vorkommenden Stoffe schrieb man der Mitwirkung einer Lebenskraft (*vis vitalis*) zu. Diese dualistische Denkweise in der Chemie wurde durch die Synthese des Harnstoffes, eines Stoffwechselproduktes des tierischen Körpers, aus anorganischem Material durch *Friedrich Wöhler* im Jahre 1828 auf das stärkste erschüttert. Nachdem in schneller Folge auch zahlreiche andere, bis dahin dem Wirken der Lebenskraft zugeschriebene Stoffe synthetisch gewonnen worden waren, mußte die vitalistische Theorie gänzlich aufgegeben werden. Es besteht also kein Grund mehr, organische und anorganische Chemie voneinander zu trennen. Man hat diese Aufteilung dennoch beibehalten und versteht unter organischer Chemie die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, die aus didaktischen Gründen von denen der anderen Elemente getrennt und als selbständiges Teilgebiet der Chemie behandelt werden. Diese Zusammenfassung der Kohlenstoffverbindungen in einem gesonderten Gebiet ist schon wegen ihrer großen Zahl, die ein Vielfaches derjenigen aller anderen Elemente zusammen beträgt und mit der speziellen Fähigkeit des Kohlenstoffatoms zusammenhängt, lange Ketten und die verschiedensten Ringsysteme zu bilden, vollauf gerechtfertigt.

Der Verfasser ist selbst als Chemotechniker in einem großen volkseigenen Betrieb tätig, und er schrieb den „Kurzen Grundriß der organischen Chemie“ als Praktiker für Praktiker und interessierte Laien. In erster Linie soll das Buch der Heranbildung qualifizierter Chemiefacharbeiter und Laboranten dienen. Darüber hinaus ist es für die zahlreichen Berufszweige

gedacht, die durch Rohstoffe oder Arbeitsmethoden mit der organischen Chemie in Berührung kommen.

Dementsprechend ist das Hauptaugenmerk auf eine allgemeinverständliche Darstellung gelegt worden, die keine spezielle Vorbildung voraussetzt. Bei der Stoffauswahl wurde bewußt auf eine Anhäufung von Tatsachenmaterial verzichtet, zugunsten einer breiteren Darstellung der charakteristischen chemischen Eigenschaften der einzelnen Stoffgruppen sowie ihrer wechselseitigen Beziehungen.

Auf diese Weise soll ein Grundwissen vermittelt werden, das sich durch Studium umfangreicherer Lehrbücher den jeweiligen Bedürfnissen entsprechend erweitern läßt. Die angestrebte Einfachheit und Übersichtlichkeit des Buches geben zu der Hoffnung Anlaß, daß es auch all denen hilft, die angesichts der noch immer ständig wachsenden technischen Bedeutung der Kohlenstoffchemie einen Einblick in deren Arbeitsmethode zu gewinnen wünschen.

Herrn Prof. *Wienhaus*, Tharandt, dankt der Verfasser für seine außerordentlich wertvolle Hilfe bei der Ausarbeitung des Manuskriptes.

Leipzig, Herbst 1953

Verfasser und Verlag

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Allgemeines	1
I. Aliphatische Verbindungen.....	4
1. Gesättigte Kohlenwasserstoffe (Alkane, Paraffine)	4
a) Nomenklatur der Alkane und ihrer Abkömmlinge	7
b) Methan	9
c) Äthan	10
2. Erdöl	11
3. Alkohole (Alkanole)	13
a) Methanol (Methylalkohol)	18
b) Höhere Alkohole	20
4. Halogenderivate der Alkane	22
5. Aldehyde (Alkanale)	24
a) Formaldehyd (Methanal)	29
6. Karbonsäuren	31
a) Ameisensäure	34
b) Säureanhydride	36
c) Ester	37
7. Äther	38
8. Ketone (Alkanone)	39
9. Amide, Amine und Alkylammoniumverbindungen	42
a) Amide	42
b) Amine	45
10. Alkylnitrite und Nitroparaffine	48
11. Zyanalkane	50
a) Alkylzyanide (Nitrile)	50
b) Isozyanide (Isonitrile)	52
c) Isozyanate	53
d) Der Gebrauch von Stickstoffverbindungen zu allgemeinen Synthesen	54

12. Alkylverbindungen des Schwefels	56
13. Alkylmagnesiumverbindungen	56
14. Olefine (Alkene)	60
15. Azetylen-Kohlenwasserstoffe (Alkine)	65
16. Mehrwertige Alkohole	68
a) Zweiwertige Alkohole (Glykole)	68
b) Glycerin, Öle, Fette und Seifen	71
17. Zweibasische Säuren	77
a) Malonsäure, Propandisäure-(1.3) oder Methandikarbon- säure	79
18. Substituierte Säuren	81
a) Oxysäuren	82
b) Aminosäuren	86
c) Oxokarbonsäuren	92
19. Kohlenhydrate	97
a) Monosaccharide	98
b) Disaccharide	107
c) Polysaccharide	107
20. Alkoholische Gärung	112
21. Derivate der Kohlensäure	114
a) Ureide	117
II. Karbozyklische Verbindungen	120
A. Alizyklische Verbindungen	120
B. Aromatische Verbindungen	121
1. Benzol	121
2. Die Homologen des Benzols	130
a) Monoalkylbenzole	130
b) Xylole (Dimethylbenzole)	133
3. Aromatische Nitroverbindungen	133
a) Nitrobenzole	133
b) Nitrotoluole	135
4. Aromatische Aminoverbindungen	137
5. Diazo- und andere aromatische Stickstoffverbindungen...	143
a) Azofarbstoffe	145

Inhaltsverzeichnis

VII

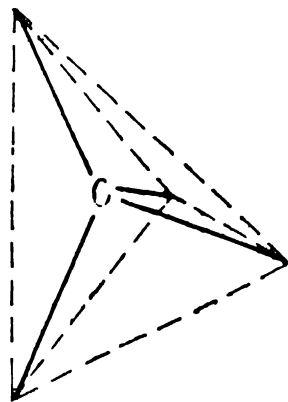
6. Phenole	148
a) Zwei- und mehrwertige Phenole	155
7. Chinone	158
8. Benzylverbindungen	158
a) Benzylamin	160
9. Aromatische Aldehyde	161
10. Aromatische Ketone	164
11. Aromatische Zyanverbindungen	166
12. Aromatische Säuren	166
13. Kondensierte Ringsysteme	173
a) Anthrazen	174
III. Heterozyklische Verbindungen	177
1. Kondensierte heterozyklische Systeme	189

Allgemeines

Ehe auf die organischen Verbindungen im einzelnen und ihre Systematik eingegangen werden kann, ist es notwendig, den Kohlenstoff näher zu beschreiben.

Das Kohlenstoffatom tritt fast ausschließlich vierwertig auf. Im Gegensatz zu Ketten von gleichartigen Atomen anderer Elemente sind die des Kohlenstoffs sehr stabil und können beträchtliche Längen erreichen, eine Erscheinung, die sich aus der Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms erklärt. Zur Darstellung der räumlichen Lage der Valenzen (Bindungskräfte) des Kohlenstoffatoms kann die Figur eines Tetraeders herangezogen werden, wobei die Richtungen der Valenzen den Linien vom Mittelpunkt zu den Ecken dieses geometrischen Körpers entsprechen.

Die räumliche Lage der Atome und Atomgruppen innerhalb der Molekel ist in der organischen Chemie von außerordentlicher Bedeutung. Deshalb befriedigen die in der anorganischen Chemie zumeist ausreichenden Bruttoformeln hier nicht mehr, und es mußte, um die Verbindungen ausreichend durch eine Formel kennzeichnen zu können, eine die räumliche Verteilung beachtende Auffassung und Schreibweise entwickelt werden. Da die Verwendung von geometrischen Figuren zu allgemeinen Formulierungen zu kompliziert ist, werden die Raummodelle gewissermaßen in die Papierebene projiziert. Danach wäre ein Kohlenstoffatom mit seinen vier Valenzen wie folgt zu schreiben:



Da auch diese Schreibweise für die Mehrzahl der einfacheren Verbindungen noch zu kompliziert ist, wird, wo irgend angängig, eine abgekürzte „Gruppenschreibweise“ angewandt. Klare Formeln sind besonders durch die mannigfache „Isomerie“ organischer Verbindungen notwendig. Unter Isomerie ist die Erscheinung zu verstehen, daß bei gleicher Bruttoformel

(gleicher Anzahl der verschiedenen Atome in der Molekel), aber verschiedener Lage der Atome und Atomgruppen zueinander Stoffe mit verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften möglich sind.

Zur Ermittlung der Konstitution einer organischen Verbindung muß zunächst festgestellt werden, welche Elemente an ihrem Aufbau beteiligt sind.

Kohlenstoff kann meist durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure oder auf dem Platinblech erkannt werden. Die Substanz „verkohlt“ oder verbrennt bei Anwesenheit von Kohlenstoff unter Entwicklung von Kohlendioxyd.

Zum Nachweis glüht man die Substanz mit Kupferoxyd in einem Röhrchen und leitet das entstehende Kohlendioxyd in Barytwasser, wobei es einen Niederschlag von Bariumkarbonat erzeugt. Vorhandener Wasserstoff gibt sich bei dieser Glühprobe durch die sich an den kalten Stellen des Röhrchens kondensierenden Wassertröpfchen zu erkennen.

Stickstoff wird durch Erhitzen einer Probe mit einem Stückchen Kalium und Nachweis des entstehenden Kaliumzyanids als Berliner Blau festgestellt.

Zum Nachweis aller übrigen Elemente bedient man sich der üblichen analytischen Methoden. Zuvor muß jedoch entweder mit Salpeter verascht oder mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf höhere Temperaturen erhitzt werden, um das Gefüge der organischen Verbindung zu zerstören. Die Elemente liegen dann in Form ionisierbarer Verbindungen vor, wie sie für die Nachweis- oder Bestimmungsmethoden erforderlich sind.

Für die quantitative Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wird die Substanz im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd zum Glühen erhitzt und das entstandene Wasser in einem gewogenen Chlorkalziumrohr, das gebildete Kohlendioxyd in einer gewogenen Menge Kalilauge, Natronkalk oder Natronasbest aufgefangen.

Der Prozentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ergibt sich dann durch eine einfache Rechnung.

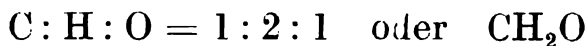
Für die Bestimmung des Stickstoffs bedient man sich eines ähnlichen Verfahrens. Er entweicht beim Glühen der Substanz mit Kupferoxyd und einer dahinter befindlichen reduzierten Kupferspirale als Gas und wird in einer Gasbürette über starker Kalilauge aufgefangen. An Stelle eines Luft- oder Sauerstoffstromes verwendet man hierbei Kohlendioxyd, das von der Kalilauge gebunden wird.

Sauerstoff wird nicht bestimmt, sondern aus der Differenz berechnet.

Die zur Aufstellung einer Formel erforderliche Rechnung sei an einem Beispiel erläutert. Nehmen wir an, die Analyse einer Verbindung hätte 40% Kohlenstoff und 6,66% Wasserstoff ergeben. Da andere Elemente nicht vorgefunden wurden, muß der Rest von 53,34% Sauerstoff sein. Um zu einer Verhältnisformel zu gelangen, muß man – da sich die Elemente nur im Verhältnis ihrer Atomgewichte verbinden – die gefundenen Prozentzahlen durch die Atomgewichte der entsprechenden Elemente dividieren. Also:

$$\text{C} = \frac{40,00}{12} = 3,33 \quad \text{H} = \frac{6,66}{1} = 6,66 \quad \text{O} = \frac{53,34}{16} = 3,33$$

Die Verhältnisformel ist danach:



Diese Formel, $(\text{CH}_2\text{O})_x$, gestattet jedoch noch keine Aussage über die Anzahl der Atome in der Molekel. Um zu einer wirklichen Bruttoformel zu gelangen, muß man auch das Molekulargewicht kennen. Dieses kann leicht durch Messungen der Gefrierpunktserniedrigung, Dampfdichte oder durch andere Methoden bestimmt werden.

Finden wir nun für das vorliegende Beispiel ein Molekulargewicht von 60, so ergibt sich daraus eine Summenformel für die Verbindung von $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

Die Anordnung der Atome in der Molekel wird aus dem chemischen Verhalten der Verbindung erkannt. Weitere Mittel zur Kennzeichnung einer Verbindung sind Schmelzpunkt (F^1), Siedepunkt (Kp^2) und Dichte (D). Zur weiteren Kennzeichnung von Verbindungen werden noch andere physikalische Eigenschaften herangezogen.

Alle organischen Verbindungen lassen sich in eine der folgenden Hauptgruppen einordnen:

I. Aliphatische Verbindungen

Das sind Verbindungen mit geraden oder verzweigten Ketten von Kohlenstoffatomen.

Diese können wiederum unterteilt werden in Stoffe mit

- a) einfachen Bindungen der Kohlenstoffatome untereinander,
 b) doppelten Bindungen, } Diese werden im Gegensatz zu den vorigen
 c) dreifachen Bindungen. } als ungesättigte Verbindungen bezeichnet.

¹ Schmelzpunkt oder Fusionspunkt = F .

² Siedepunkt oder Kondensationspunkt = Kp .

II. Karbozyklische oder isozyklische Verbindungen

Diese enthalten Ringsysteme, die ausschließlich aus Kohlenstoffatomen gebildet werden, wobei die Bindungen innerhalb des Ringes einfach oder doppelt sein können. Die größte Bedeutung kommt in dieser Gruppe den sogenannten aromatischen Verbindungen zu, die sich vom Benzol ableiten und denen ein Ringsystem von sechs Kohlenstoffatomen, die abwechselnd doppelt und einfach gebunden sind, zugrunde liegt.

III. Heterozyklische Verbindungen

Die Ringsysteme dieser Verbindungen enthalten außer Atomen des Kohlenstoffs noch andere, wie die des Sauerstoffs, Stickstoffs, Schwefels u. a. m., als Ringglieder. Auch hierbei sind wieder einfache und doppelte Bindungen möglich.

Die Reaktionen der organischen Chemie lassen sich folgendermaßen gruppieren:

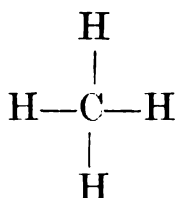
1. Substitution oder Austausch von gleichwertigen Atomen oder Atomgruppen.
2. Addition oder Anlagerung von Atomen oder Atomgruppen. Durch diese Reaktion werden ungesättigte Verbindungen in gesättigte umgewandelt.
3. Abspaltung von Atomen oder Atomgruppen, wodurch ungesättigte Verbindungen oder solche mit neuen Ringen entstehen.
4. Isomerisation, d. h. Umlagerung von Atomen in der Molekel.

I. Aliphatische Verbindungen

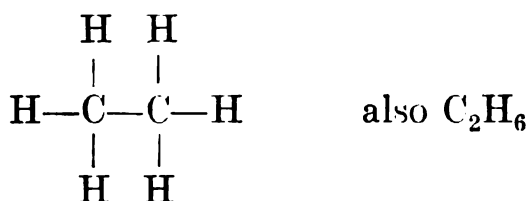
1. Gesättigte Kohlenwasserstoffe (Alkane, Paraffine)

Die einfachsten organischen Verbindungen sind die Kohlenwasserstoffe, die nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bestehen. Liegen hierbei einfache Bindungen von Kohlenstoff- zu Kohlenstoffatom vor, so werden sie Grenzkohlenwasserstoffe, Paraffine oder nach der Genfer Nomenklatur Alkane genannt, und zwar Grenzkohlenwasserstoffe, weil sie, wie der einfachste Vertreter dieser Reihe, das Methan, zeigt, das Maximum an Wasserstoff enthalten. Die Bezeichnung Paraffine bezieht sich auf die chemische Stabilität dieser Verbindungen und bedeutet etwa: wenig Verwandtschaft zeigend (*parum affinis*), d. h. wenig Neigung, sich mit anderen Stoffen zu verbinden.

Für den einfachsten Kohlenwasserstoff, das Methan, ist nur eine Struktur möglich:

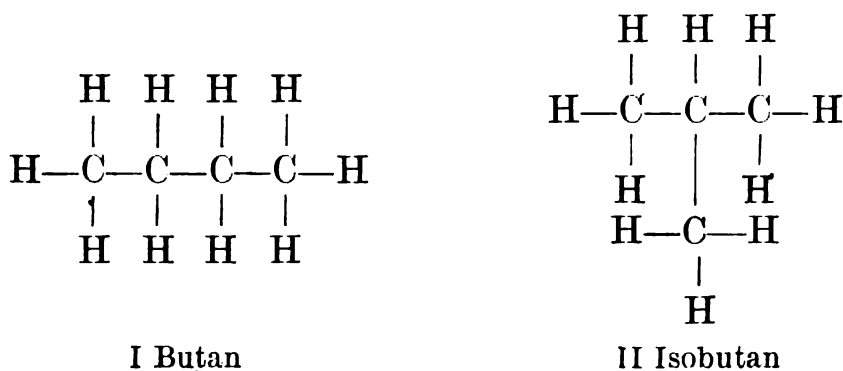


Der nächsthöhere Kohlenwasserstoff ist das Äthan:

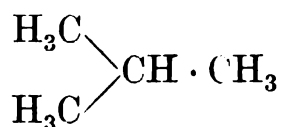


Auch hier ist nur eine Struktur denkbar. Dasselbe gilt für Propan C_3H_8 mit einer Kette von 3 Kohlenstoffatomen.

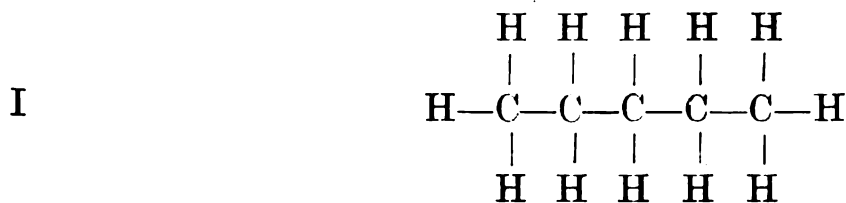
Dagegen gibt es beim Butan C_4H_{10} zwei strukturelle Möglichkeiten, die auch beide präparativ verwirklicht sind.



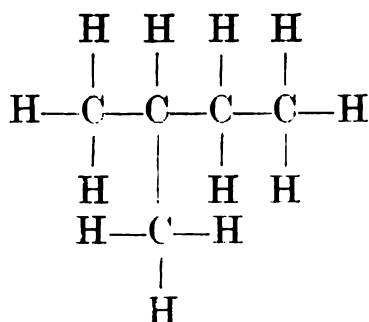
Diese beiden Formen (I u. II) sind isomer. Vereinfacht schreibt man Butan: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ und Isobutan: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ oder



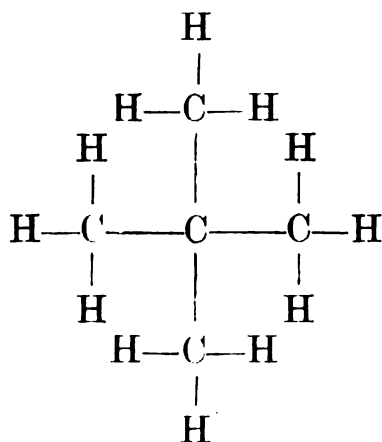
Für den Kohlenwasserstoff mit fünf Kohlenstoffatomen, das Pentan, ergeben sich folgende Isomeriemöglichkeiten:



II

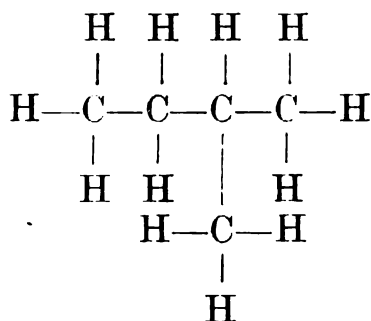


III



Die letzte denkbare Struktur ist, räumlich betrachtet, identisch mit II.

IV



Die Isomeriemöglichkeiten wachsen mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome lawinenartig an. So sind bei einem Kohlenwasserstoff mit zwölf Kohlenstoffatomen 355 und bei einem solchen mit dreizehn Kohlenstoffatomen bereits 802 Isomere möglich. In den meisten Fällen ist die Zahl der tatsächlich dargestellten Isomeren wesentlich geringer als die der theoretisch möglichen. Grundsätzlich sind aber alle Isomeren darstellbar. Jeder Kohlenwasserstoff der Alkanreihe unterscheidet sich vom nächstfolgenden um ein CH_2 , also jeweils um den gleichen Betrag. Da die chemischen Eigenschaften der einzelnen Verbindungen durch diese Differenz nur in sehr geringem Maße beeinflusst werden, besteht die Möglichkeit, derartige Stoffgruppen in homologe Reihen zusammenzufassen (homolog

= übereinstimmend). Innerhalb einer solchen homologen Reihe ändern sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften nicht plötzlich, sondern stetig und in einer Richtung. Es geht daraus hervor, daß bereits durch Untersuchung einiger weniger Glieder einer homologen Reihe Aufschlüsse über das Verhalten der betreffenden Verbindungsklasse erlangt werden können. Weiterhin ist es möglich, eine allgemeine Summenformel für die ganze Reihe aufzustellen. Die allgemeine Formel der Alkane ist C_nH_{2n+2} (wobei n eine ganze Zahl bedeutet). Der Aggregatzustand verdichtet sich allgemein mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome, das bedeutet, daß die Schmelz- und Siedepunkte mit der Länge der Kohlenstoffkette ansteigen. So sind z. B. die ersten Glieder der Alkane gasförmig (bis C_4), die nachfolgenden flüssig (etwa bis C_{15}), wobei die Viskosität von Glied zu Glied merklich ansteigt. Von C_{16} ab sind die Verbindungen fest.

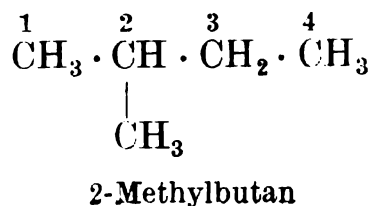
a) Nomenklatur der Alkane und ihrer Abkömmlinge

Die ersten vier Alkane werden mit Trivialnamen bezeichnet, während zur Benennung der Kohlenwasserstoffe ab C_5 lateinische bzw. griechische Zahlenworte unter Anhängung der Silbe „an“ verwandt werden.

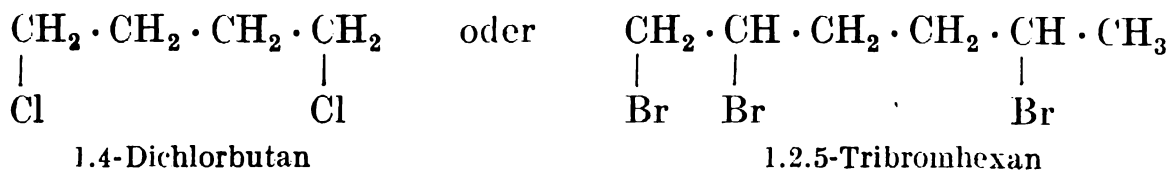
Zum Beispiel:

C_5H_{12}	Pentan
C_6H_{14}	Hexan
C_9H_{20}	Nonan
$C_{20}H_{42}$	Eikosan (vgl. Tabelle Seite 10).

Als Sammelnamen gelten diese Bezeichnungen auch für alle Isokohlenwasserstoffe gleicher Summenformel. Im einzelnen bedürfen diese jedoch einer genaueren Benennung. So werden die Alkane mit verzweigten Ketten als Substitutionsprodukte der längsten geraden Kette innerhalb der Molekel betrachtet und die „Seitenketten“ dem Namen der längsten normalen Kette vorangestellt. Die Stellung der Seitenketten wird durch Ziffern festgelegt, die angeben, an welchem Kohlenstoffatom der „Hauptkette“ sie haften. Die Numerierung beginnt an dem der Seitenkette nächsten Ende der Hauptkette. Zum Beispiel:

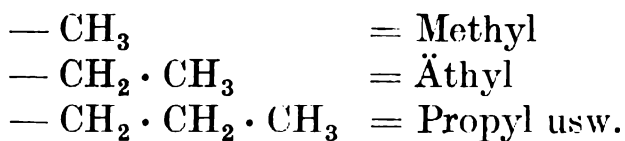


Die gleiche Regel gilt für die Abkömmlinge der Kohlenwasserstoffe. Zum Beispiel:



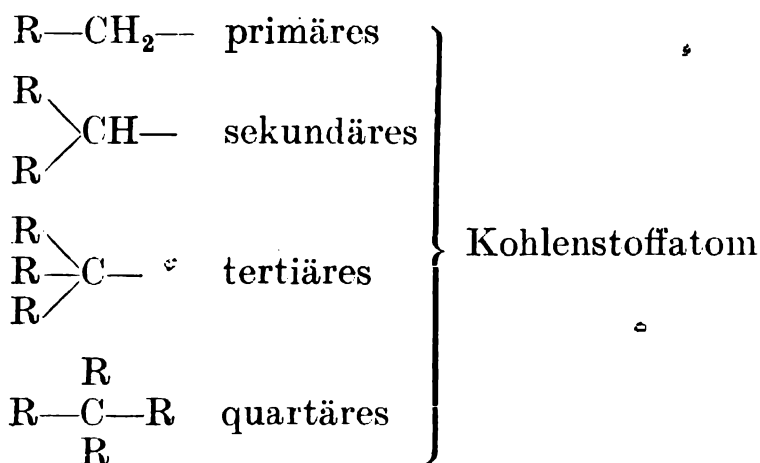
Bei Beschreibungen der Reaktionen von Verbindungen mit „funktionellen Gruppen“ wird der Kohlenwasserstoffrest oft mit R (= Radikal) bezeichnet. Radikale sind ein- oder mehrwertige Reste, die bei chemischen Umwandlungen ohne Veränderung von einer Verbindung in die andere übergehen. Es gibt einzelne Radikale, die wegen ihrer freien Valenz sehr reaktionsfähig sind. Die meisten verbinden sich bei Versuchen, sie zu isolieren, sogleich mit ihresgleichen, z. B. geht aus Methyl CH_3 Äthan = Dimethyl $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ hervor.

In Wirklichkeit sind die Namen der Radikale von denen der Alkohole abgeleitet. Weiterhin hat dann erst die Genfer Nomenklatur die Paraffine einheitlich benannt.



Allgemein werden diese Reste „Alkyle“ genannt.

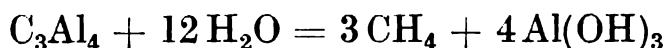
Für Verbindungen mit funktionellen Gruppen ist wichtig, ob das mit einer solchen verbundene Kohlenstoffatom mit 1, 2 oder 3 weiteren Kohlenstoffatomen besetzt ist. Man unterscheidet danach primäre, sekundäre und tertiäre Kohlenstoffatome und dementsprechend die zugehörigen Verbindungen. Das Kohlenstoffatom kann außerdem mit 4 anderen Kohlenstoffatomen verbunden sein; es ist dann quartär.



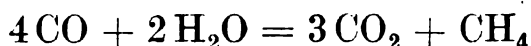
b) Methan

Methan ist das Anfangsglied in der homologen Reihe der Alkane. Methan kommt in der Natur als Sumpf- oder Grubengas und neben anderen Kohlenwasserstoffen als Hauptbestandteil des sogenannten Erdgases vor, das beim Anbohren von Erdölquellen dem Boden entströmt. Weiterhin ist Methan überall dort anzutreffen, wo Zellulose bakterielle oder thermische Zersetzung erleidet. Auch bei der trockenen Destillation von Steinkohlen tritt Methan in bedeutenden Mengen auf, Leuchtgas enthält bis zu 32%, Kokereigas 20...29%. Es kann aus diesen Gasen durch Kompression und Verflüssigung nach dem Linde-Verfahren gewonnen werden und kommt in Stahlflaschen in den Handel.

Darstellung durch Einwirkung von Wasser auf Aluminiumkarbid nach:



Auch direkt aus den Elementen (Totalsynthese) kann Methan erhalten werden. So bildet sich der Kohlenwasserstoff beim Erhitzen von Ruß im Wasserstoffstrom in Gegenwart von feinverteiltem, metallischem Nickel. In theoretischer Ausbeute wird Methan erhalten, wenn man Kohlenoxyd und Wasserdampf bei 250...275° C über Nickelkarbonat leitet.

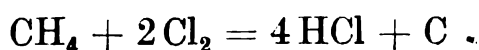


Methan ist ein farb- und geruchloses, nicht giftiges Gas. Es ist leichter als Luft; die Dichte ist 8 (Wasserstoff = 1). Es verflüssigt sich nur schwer bei — 164° C. Seine kritische Temperatur ist — 83° C, der kritische Druck beträgt 46 Atm. In Wasser ist es kaum löslich.

Methan ist sehr stabil und wenig reaktionsfähig. Lediglich die Halogene vermögen leicht mit Methan zu reagieren. Diese Reaktion ist eine Substitutionsreaktion, die es ermöglicht, bei Anwendung entsprechender Mengen Halogen und unter geeigneten Reaktionsbedingungen alle vier Wasserstoffatome nacheinander zu ersetzen. Im diffusen Tageslicht erfolgt z. B. der Ersatz der Wasserstoffatome durch Chlor stufenweise nach:

1. $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$
2. $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl}$
3. $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 = \text{CHCl}_3 + \text{HCl}$
4. $\text{CHCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{CCl}_4 + \text{HCl}$

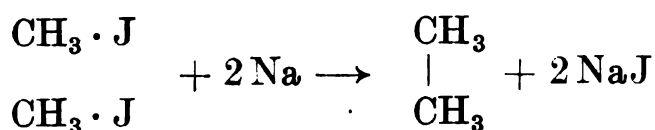
Im Sonnenlicht reagiert Chlor so heftig, daß unter Explosion Abbau zu Kohlenstoff stattfindet.



Von anderen Reagenzien als den Halogenen wird Methan nicht ohne weiteres angegriffen, es sei denn bei hohen Temperaturen oder unter dem Einfluß von Katalysatoren. Mischungen mit Sauerstoff explodieren bei Zündung. Die „schlagenden Wetter“ im Bergbau sind Mischungen von Methan (aus der Steinkohle) mit Luft.

c) Äthan

Der nächst höhere Kohlenwasserstoff, das Äthan, entspricht in seinem Verhalten weitgehend dem Methan. Die Konstitution des Kohlenwasserstoffes wird gut durch seine Bildungsweise aus Jodmethan bei Umsetzung mit metallischem Natrium beleuchtet:



Diese Methode, bekannt als *Würtzsche Synthese*, ist bei Anwendung entsprechender Ausgangsstoffe auch zur Darstellung anderer Paraffin-Kohlenwasserstoffe anwendbar.

Die Eigenschaften der höheren Alkane sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Name	Formel	F ₁ (°C)	Kp ₂ (°C)
Methan	CH ₄	— 184	— 164
Äthan	C ₂ H ₆	— 171,4	— 93
Propan	C ₃ H ₈	— 190	— 45
Butan	C ₄ H ₁₀	— 135	+ 0,6
Pentan	C ₅ H ₁₂	— 129,7	+ 36
Hexan	C ₆ H ₁₄	— 95,5	+ 68,7
Heptan	C ₇ H ₁₆	— 90,8	+ 98,4
Oktan	C ₈ H ₁₈	— 56,8	+ 125,8
Nonan	C ₉ H ₂₀	— 53,8	+ 150,7
Dekan	C ₁₀ H ₂₂	— 32,0	+ 173,0
Undekan	C ₁₁ H ₂₄	— 26,5	+ 195
Dodekan	C ₁₂ H ₂₆	— 12	+ 215
Tridekan	C ₁₃ H ₂₈	— 6,2	+ 234
Tetradekan	C ₁₄ H ₃₀	+ 5,0	+ 252
Pentadekan	C ₁₅ H ₃₂	+ 10	+ 270
Hexadekan	C ₁₆ H ₃₄	+ 18	+ 287

¹ Schmelzpunkt oder Fusionspunkt = F.

² Siedepunkt oder Kondensationspunkt = Kp.

Name	Formel	F (°C)	Kp (°C)
Heptadekan	$C_{17}H_{36}$	+ 22,5	+ 303
Oktadekan.....	$C_{18}H_{38}$	+ 28	+ 317
Nonadekan	$C_{19}H_{40}$	+ 32	+ 330
Eikosan	$C_{20}H_{42}$	+ 37	+ 208 15 mm Hg
Heneikosan	$C_{21}H_{44}$	+ 40,4	+ 219 15 mm Hg
Dokosan.....	$C_{22}H_{46}$	+ 44,4	+ 230 15 mm Hg
Trikosan	$C_{23}H_{48}$	+ 47,7	+ 240 15 mm Hg
Tetrakosan	$C_{24}H_{50}$	+ 51,1	+ 250 15 mm Hg
Pentakosan	$C_{25}H_{52}$	+ 54,0	+ 259 15 mm Hg

2. Erdöl

Erdöle enthalten je nach dem Vorkommen wechselnde Mengen aliphatischer Kohlenwasserstoffe, und zwar sowohl gesättigter als auch ungesättigter Natur, neben zyklischen Verbindungen. Das Erdöl ist wahrscheinlich in der Hauptsache aus dem Fett der Seetiere durch Einwirkung von Bakterien und erhöhten Temperaturen unter hohem Druck im Verlaufe geologischer Epochen entstanden. Man kann diesen Prozeß bei Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen nach *Engler* im Laboratorium nachahmen. Daneben müssen jedoch bei der Bildung des Erdöls auch Pflanzen beteiligt gewesen sein, da man Reste von Umwandlungsprodukten des Blattgrüns im Erdöl gefunden hat. Auch andere Abbauprodukte von Naturstoffen hat man in kleinen Mengen nachweisen können. Dadurch wird eine andere Hypothese sehr unwahrscheinlich, nach der das Erdöl durch Einwirkung von Wasser auf Karbide entstanden sein soll.

Das Erdöl wird meist aus den Bohrungen mittels Pumpen gefördert. Bei besonders reichen Vorkommen entströmt es jedoch auch zuweilen anfangs dem Bohrloch unter Eigendruck. Das geförderte Rohöl ist eine tiefbraune bis schwarze, mehr oder weniger viskose Flüssigkeit, die reichlich Ton, Sand und Wasser enthält. Nachdem in Tanks diese Begleitstoffe zum Absetzen gebracht worden sind, wird das Rohöl durch Destillation in Fraktionen zerlegt. Die Hauptfraktionen sind:

40...180°C Benzine
 180...250°C Leuchtöle
 250...300°C Gasöle (Dieselöle)
 über 300°C Heizöle, Schmieröle, Vaseline
 Rückstand: Asphalte

Die Benzin- und Leuchtölfractionen bedürfen nach der Destillation noch weiterer Reinigung. Sie werden mittels sogenannter Raffinationsverfahren, die auf der Behandlung mit starker Schwefelsäure oder flüssigem Schwefeldioxyd beruhen, von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und harzigen Bestandteilen befreit.

Die Benzine können durch nochmalige Fraktionierung wie folgt weiter unterteilt werden:

40... 70° C Petroläther

60...110° C Leichtbenzin

100...150° C Schwerbenzin

100...180° C Ligroin

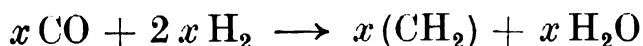
Da die durch einfache Destillation des Rohöls gewonnenen Benzinmengen längst nicht mehr ausreichen, um den ungeheuren Bedarf an niedrigsiedenden Treibstoffen zu decken, ist man dazu übergegangen, hochsiedende Anteile (also langkettige Kohlenwasserstoffe) in niedrigsiedende mittels Hitze zu spalten („cracking-process“). Eine weitere Quelle von Treibstoffen stellt auch die in Deutschland erfundene Benzinsynthese oder „Kohleverölung“, fälschlich oft auch Kohleverflüssigung genannt, dar. Bei der Kohleverölung sind folgende Aufgaben zu lösen:

1. Der Wasserstoffgehalt der Ausgangsstoffe ist zu erhöhen; es muß also eine Hydrierung erfolgen.
2. Die Stoffe mit anderen Elementen als Wasserstoff und Kohlenstoff müssen entfernt werden.
3. Da die Molekeln des Benzins kleiner sind als die der Ausgangsstoffe, sind bei der Herstellung von Benzin aus Kohle außerdem noch die Molekeln zu spalten, und zwar unter Aufnahme von Wasserstoff („hydrierende Verkrackung“).

Diesen Anforderungen entspricht das sogenannte Hochdruck-Hydrierungsverfahren von *Bergius*. Nach diesem Verfahren wird die Kohle zerkleinert, getrocknet und mit Schweröl zu einer Paste angerieben. Der entstandene Brei wird dann mit einem Druck von 200 at in den sogenannten Sumpfofen gepreßt und hier mit verhältnismäßig geringen Zusätzen pulverförmiger Katalysatoren bei Temperaturen über 400° C hydrierend gespalten (Wasserstoffanlagerung). Die entstandenen schwerflüchtigen Öle werden dann im gasförmigen Zustand in einem zweiten Reaktionsofen mit festangeordneten, Wasserstoff übertragenden Katalysatoren bei 420° C unter 210...300 at Druck weiter hydriert, wobei 30...70% in Benzin übergeführt werden.

Die Trennung der erhaltenen Produkte erfolgt durch fraktionierte Destillation; die schwerflüchtigen Anteile gehen in den Prozeß als Anreibeöl zurück. Aus 20 t Kohle werden 13...14 t Öl erhalten. Die Benzinausbeute beträgt etwa 600 kg aus 1 t Kohle.

Ein anderes Verfahren, nach *Fischer* und *Tropsch*, geht ebenfalls von der Kohle aus. Diese wird hierbei jedoch zunächst in Wassergas umgewandelt, und aus diesem werden dann mittels Kobaltkatalysatoren die flüchtigen Brennstoffe synthetisiert nach der allgemeinen Gleichung:



Das Verfahren hat den Vorteil, daß man praktisch von jedem Brennstoff ausgehen kann, so kann z. B. sogar Erdgas verwandt werden. Als Primärprodukt der Synthese erhält man ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, aus dem mit etwa 80%iger Ausbeute Benzin erhalten werden kann. Die Produkte dieses Verfahrens zeichnen sich durch einen hohen Reinheitsgrad aus; namentlich sind sie frei von Schwefel. Aus den verschiedenen Fraktionen des Primärproduktes können auch Schweröle für die verschiedensten Zwecke gewonnen werden. Die anfallenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe werden als Ausgangsprodukte zur Herstellung von Alkoholen, Ketonen, Aldehyden u. dgl. verwendet, während die gewonnenen Weichparaffine brauchbare Ausgangsmaterialien für die Fettsynthese sind.

Das Verfahren ist bezüglich der Produkte weitgehend steuerbar, z. B. kann der Prozeß so geleitet werden, daß bis zu 50% Paraffine entstehen.

3. Alkohole (Alkanole)

Alkohole sind Verbindungen, in denen die einwertige Hydroxylgruppe („Oxygruppe“) – OH an einen Kohlenwasserstoffrest gebunden ist. Je nach Anzahl der Oxygruppen in der Molekel unterscheidet man ein- und mehrwertige Alkohole. Hier soll zunächst nur von einwertigen Alkoholen mit einem gesättigten Kohlenwasserstoffrest die Rede sein. Diese Alkohole leiten sich theoretisch von den Alkanen durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Oxygruppe ab. Ihre allgemeine Formel ist demnach $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{OH}$ und ihre rationelle Bezeichnung Alkanole. Sie werden also durch Anhängung der Silbe „ol“ an den Namen des Stammkohlenwasserstoffs bezeichnet. Die Stellung der Oxygruppe wird durch die Nummer des Kohlenstoffatoms, an dem sie sich befindet, ausgedrückt (wegen der Numerierung der Ketten siehe Alkane). Von früher her benennt man sie

aber auch nach ihren Alkylgruppen, also Methyl-, Äthyl-, Propyl- usw. alkohol.

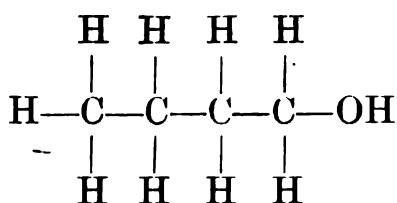
Wir haben drei Gruppen von Alkoholen zu unterscheiden:

1. Primäre Alkohole $R \cdot CH_2 \cdot OH$

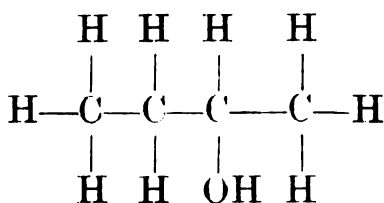
2. Sekundäre Alkohole $\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ CH \cdot OH \\ \diagup \\ R \end{array}$

3. Tertiäre Alkohole $\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C \cdot OH \\ \diagup \\ R \end{array}$

Wie zum Propan gehören auch zum n-Butan zwei Alkohole:

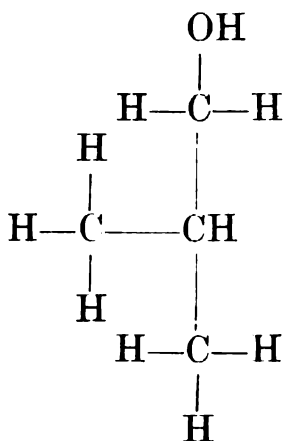


Primär-Butylalkohol
Butanol-(1)

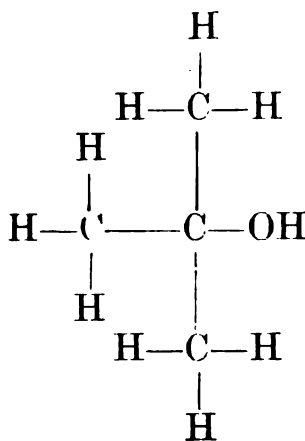


Sekundär-Butylalkohol
Butanol-(2)

Vom Isobutan leiten sich zwei weitere Alkohole ab:



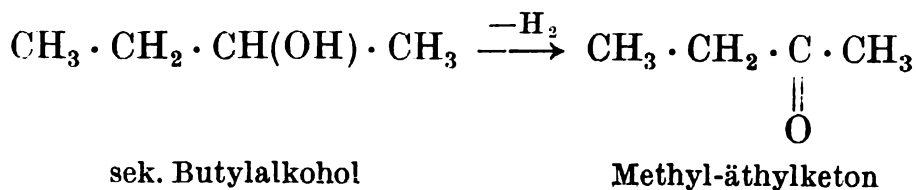
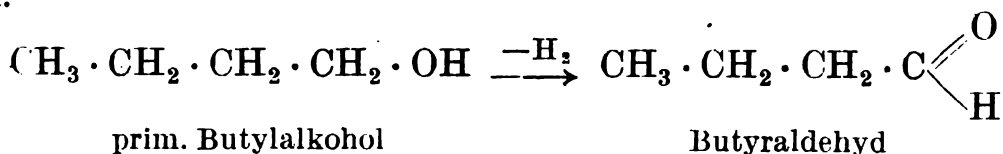
Primär-Isobutylalkohol
2-Methyl-propanol-(1)



Tertiär-Isobutylalkohol
2-Methyl-propanol-(2)

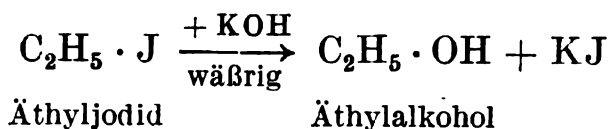
Bei den Alkoholen ist die Zahl der möglichen Isomeren größer als bei den Kohlenwasserstoffen; denn neben der Verzweigung der Kohlenstoffkette ist auch die Stellung der Oxygruppe innerhalb der Molekel von Wichtigkeit. Isomere Alkohole zeigen bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften beträchtliche Unterschiede. So entstehen bei Oxydation aus primären

Alkoholen Aldehyde und aus sekundären Ketone, während tertiäre Alkohole überhaupt nicht ohne Spaltung der Molekel oxydiert werden können.



Die primären Alkohole sind die wichtigsten. Hierher gehören auch der Methyl- und Äthylalkohol, beide von großer technischer Bedeutung. Als typischer Vertreter der primären Alkohole sei zunächst der Äthylalkohol betrachtet.

Äthylalkohol wird zumeist durch „alkoholische Gärung“ von Zucker gewonnen. Einzelheiten dieses Prozesses werden bei den Kohlenhydraten besprochen. Er entsteht jedoch auch durch folgende, für die Struktur beweisende Umsetzung:



Mit Hilfe dieser Methode sind grundsätzlich alle Alkohole zugänglich. Technisch kann Äthylalkohol aus Äthylen, einem ungesättigten Kohlenwasserstoff, über die Äthylschwefelsäure hergestellt werden.

Dieses Verfahren verbraucht jedoch große Mengen Schwefelsäure und ist deshalb nicht besonders wirtschaftlich. Ein anderes technisch wichtiges Verfahren nimmt seinen Ausgang vom Azetylen. Unter dem Einfluß von katalytisch wirkenden Quecksilbersalzen gelingt es, an diesen ungesättigten Kohlenwasserstoff Wasser anzulagern, wodurch über den unbeständigen Vinylalkohol als Zwischenprodukt Azetaldehyd entsteht, der leicht zu Äthylalkohol reduziert werden kann.

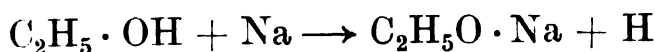
Große Mengen Äthylalkohol werden in Form von Spirituosen und in der Kosmetik verbraucht. Darüber hinaus dient er zur Herstellung und Verdünnung zahlreicher pharmazeutischer Präparate sowie in der Medizin als Desinfektionsmittel und zur Konservierung anatomischer Präparate. In der Industrie findet er ausgedehnte Verwendung als Lösungsmittel (Farben, Lacke usw.). Er wird hierzu aus steuertechnischen Gründen zumeist denaturiert (vergällt, ungenießbar gemacht). Die Vergällung erfolgt

durch Zusätze von Pyridin oder Methanol, jedoch sind für besondere technische Zwecke auch andere Vergällungsmittel zugelassen.

Äthylalkohol ist eine farblose, in reiner Form geruchlose, flüchtige Flüssigkeit. Dichte = $0,7937\text{g/cm}^3$ bei 15°C , Gefrierpunkt $-117,6^\circ\text{C}$, Siedepunkt $78,3^\circ\text{C}$ bei 760 mm Quecksilber. Er ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar und ein gutes Lösungsmittel für viele organische Verbindungen. Die physiologische Wirkung auf Hirn und Nervensystem ist bei Genuß größerer Mengen eine narkotische.

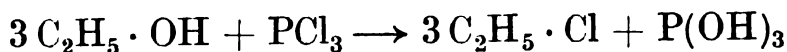
Das chemische Verhalten der Alkohole wird durch die Hydroxylgruppe bestimmt, die im Gegensatz zu dem chemisch trägen Kohlenwasserstoffrest mannigfachen Umsetzungen zugänglich ist.

Eine für die alkoholische Hydroxylgruppe kennzeichnende Reaktion beruht auf dem Ersatz ihres Wasserstoffatoms durch Metall bei der Einwirkung von Alkalimetallen:

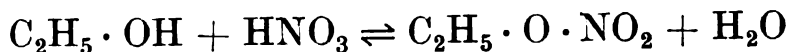


Natriumäthylat

Die Umsetzung mit Phosphorhaliden bewirkt Ersatz der Hydroxylgruppe durch Halogen:



Mit Säuren, und zwar sowohl mit anorganischen wie organischen, entstehen unter Wasseraustritt Ester:



Salpetersäureäthylester
oder Äthylnitrat



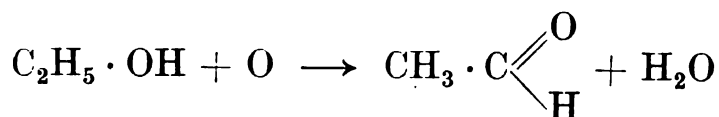
Essigsäure

Essigsäureäthylester
oder Äthylazetat

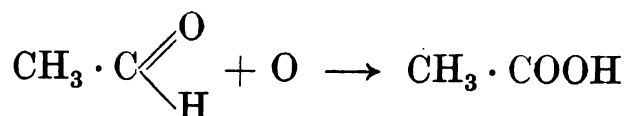
Die Reaktion ist jedoch reversibel (umkehrbar) und verläuft nur dann überwiegend in Richtung der Esterbildung (Veresterung), wenn das entstehende Wasser durch wasserentziehende Mittel gebunden oder entfernt wird. Sonst bewirkt es den Rücklauf des Vorganges, also die Spaltung des Esters in Alkohol und Säure (Verseifung), und es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen entstandenem Ester und Alkohol ein.

Während starke Säuren wie Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure mit Alkoholen verhältnismäßig leicht Ester bilden, bedient man sich bei schwächeren Säuren, z. B. der Essigsäure, der katalytischen Mitwirkung von Wasserstoffionen und verestert daher zumeist unter Zusatz kleiner Mengen Schwefelsäure.

Bei gemäßigter Oxydation, z. B. mit Mangandioxyd, entstehen aus primären Alkoholen Aldehyde. Äthylalkohol gibt Azetaldehyd:

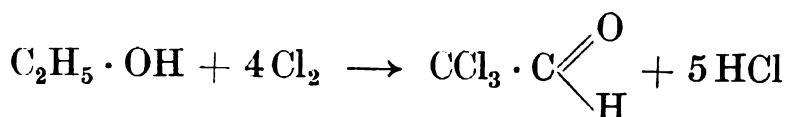


Weitere Oxydation führt zur Karbonsäure, also der Essigsäure:

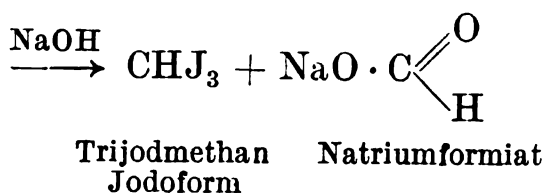
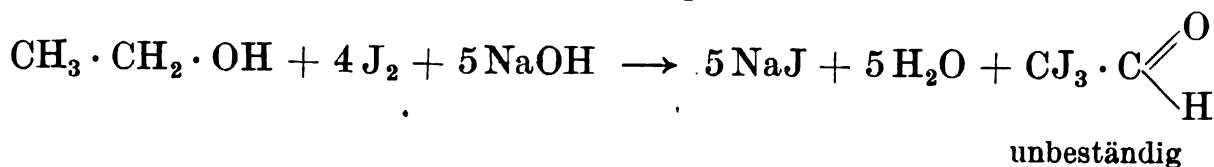


Bei der Verbrennung des Äthylalkohols werden Kohlendioxyd und Wasser gebildet. Den gleichen Verlauf nimmt die Oxydation mit sehr starken Oxydationsmitteln, z. B. rauchender Salpetersäure.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Äthylalkohol findet gleichzeitig Oxydation und Substitution statt, und es bildet sich Trichlorazetaldehyd:



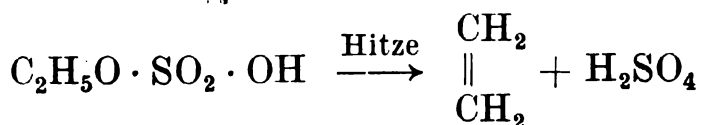
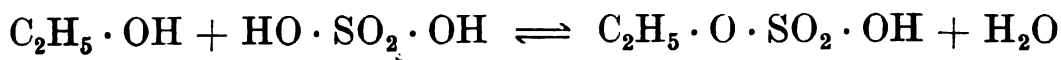
In Gegenwart von Alkalien wird Äthylalkohol von den Halogenen in die entsprechenden Trihalogenmethane umgewandelt:



Diese Reaktion kann zum Nachweis von Äthylalkohol angewandt werden.

Beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln wie starker Schwefelsäure

auf etwa 160°C bildet sich ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, das Äthylen:



Das nebenstehende Schema zeigt noch einmal die wichtigsten Reaktionen des Äthylalkohols.

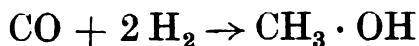
a) Methanol (Methylalkohol)

Er wird zur Bereitung von Firnissen und sonst als Lösungsmittel verwandt. Ferner dient er in der chemischen Technik zur Einführung von Methylgruppen, zur Herstellung von Formaldehyd, zur Vergällung des Äthylalkohols und schließlich als Treibstoffzusatz.

Methanol ist giftig; schon der Genuß geringer Mengen kann schwere Vergiftungen verursachen, dem Tode geht meist Erblindung voraus. In der Natur kommt es nicht in größeren Mengen vor.

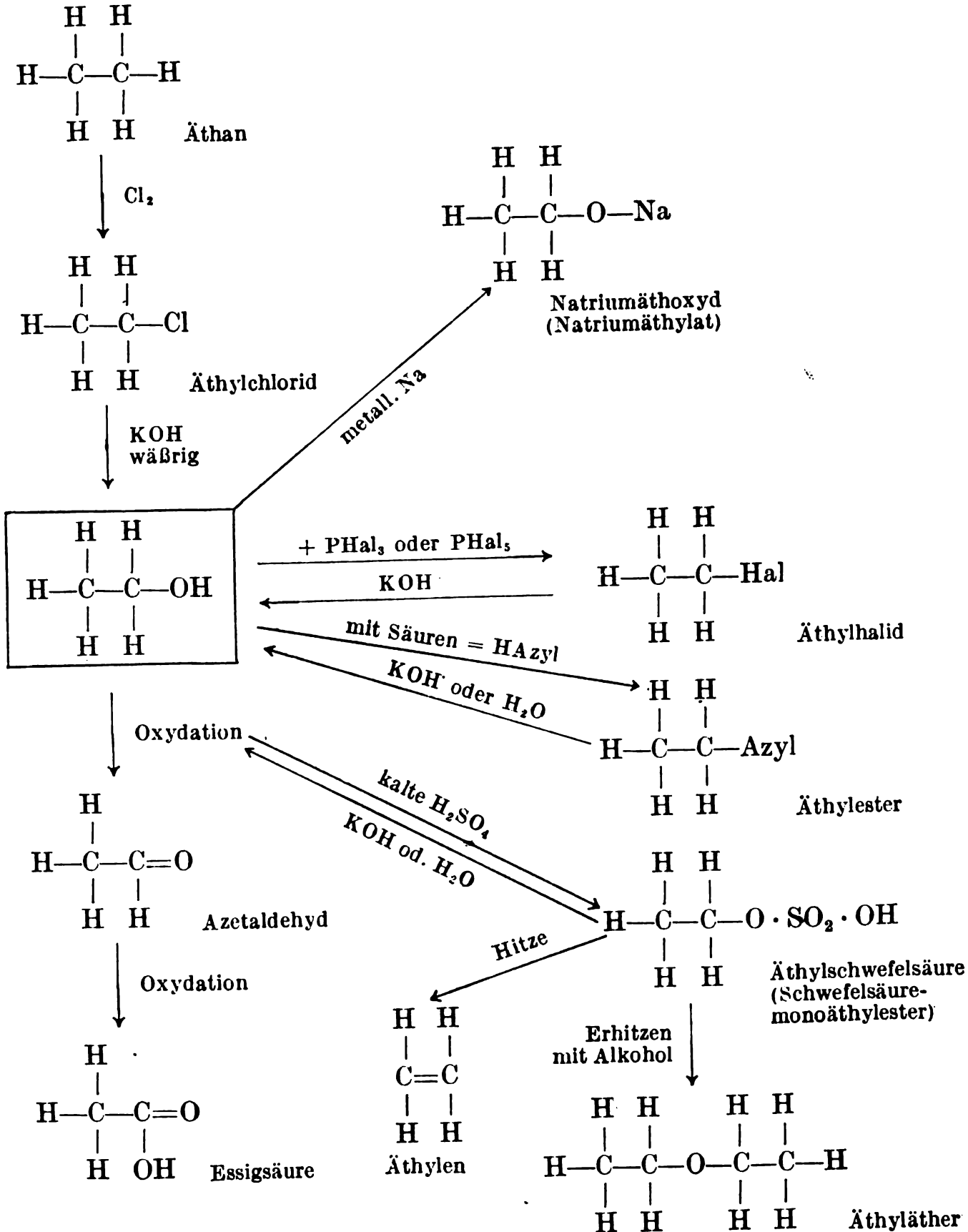
Neben den allgemeinen Bildungsweisen, denen jedoch keine praktische Bedeutung zukommt, sind zwei Verfahren zur technischen Gewinnung in Gebrauch. Das ältere Verfahren beruht auf der trockenen Destillation des Holzes (zumeist Buchenholz) in großen, stählernen Retorten. Es entstehen dabei außer entweichenden Gasen (in der Hauptsache Methan und Wasserstoff) ein wäßriges Destillat und Holzteer. Das Destillat enthält etwa 2...4% Methanol neben Essigsäure, Azeton und anderen Stoffen. Zur Entfernung der Essigsäure neutralisiert man mit Kalk und destilliert erneut. Das Azeton kann durch sorgfältige fraktionierte Destillation abgetrennt werden.

Die weitaus größten Methanolmengen werden aber synthetisch nach einem neueren Verfahren aus Wassergas durch Erhitzen auf etwa 400°C bei einem Druck von über 200 Atmosphären in Gegenwart von Katalysatoren ($\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$) hergestellt:



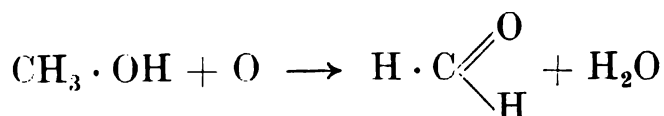
Als Nebenprodukt entstehen durch Kondensation auch geringe Mengen höherer Alkohole. Vergleicht man diesen Vorgang mit der Synthese von Kohlenwasserstoffen nach *Fischer-Tropsch*, so wird ersichtlich, daß die Art des Katalysators und die Reaktionsbedingungen für derartige Prozesse entscheidend sind.

I. Reaktionen des Äthylalkohols

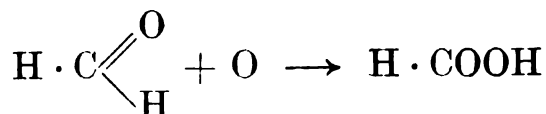


Methanol ist eine brennbare, farblose, bewegliche Flüssigkeit, die bei 65°C siedet (D_4^0 : 0,81 g/cm³). Mit Wasser ist Methanol in allen Verhältnissen mischbar. Der Geruch des nicht absolut reinen Methanols erinnert an den eines ebensolchen Äthanol, ist aber stechender.

In seinen chemischen Eigenschaften entspricht Methanol weitgehend dem Äthanol. So bildet er mit den Alkalimetallen Methylate, mit Phosphorhaliden Halogenmethane und mit Säuren Ester. Im Körper wird er *schwerer* oxydiert, daher die Giftwirkung. Das erste Oxydationsprodukt ist Formaldehyd:

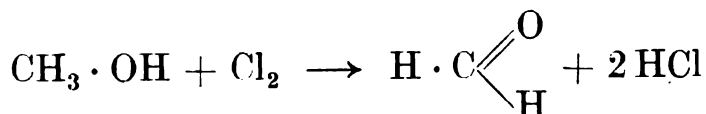


Bei weiterer Oxydation entsteht Ameisensäure:



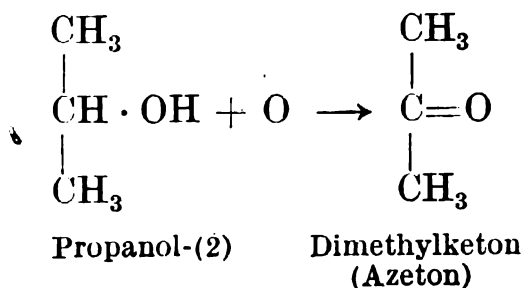
die ihrerseits leicht zerfällt.

Wird die Oxydation mit Kaliumdichromat in saurer Lösung ausgeführt, so bilden sich bei Anwesenheit eines Überschusses an Oxydationsmittel schließlich Kohlendioxyd und Wasser. Chlor oxydiert Methanol zu Formaldehyd:



b) Höhere Alkohole

Die chemischen Eigenschaften der höheren Alkohole entsprechen im allgemeinen denen der niederen Glieder. Von C₃ ab tritt Isomerie auf. Hier sind, wie schon angedeutet, die Oxydationsprodukte verschieden. So wird Isopropylalkohol, der zur Gruppe der sekundären Alkohole gehört, zu einem Keton oxydiert:



Name	Formel	F (°C)	Kp(°C)
Methanol (Methylalkohol)	$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$	— 97	64,7
Äthanol (Äthylalkohol)	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	— 114	78,3
<i>Propylalkohole</i>			
Normaler, Propanol-(1)	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	— 127	97,2
Iso-, Propanol-(2) . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$	— 90	82,4
<i>Butylalkohole</i>			
n-prim., Butanol-(1) . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	— 90	118
n-sek., Butanol-(2) . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$	—	99,5
Iso-, 2-Methyl- propanol-(1)	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	—	108
tert., 2-Methyl- propanol-(2)	$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{OH}$	+ 25,6	82,5
<i>Amylalkohole</i>			
n-prim., Pentanol-(1) .	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	— 79	138,3
Methylpropylkarbinol, Pentanol-(2)	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$	—	119,9
Diäthylkarbinol, Pentanol-(3)	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	—	116,1
Isobutylkarbinol, 2-Methyl-butanol-(4) .	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	— 117	132
Methylisopropylkar- binol, 2-Methyl- butanol-(3)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$	—	113
Dimethyläthylkarbi- nol, 2-Methyl- butanol-(2)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	— 8,6	102,4
sek. Butyl-karbinol, 2-Methyl-butanol-(1) .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	—	128
tert.-Butyl-karbinol, 2.2-Dimethyl- propanol-(1)	$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	+ 53	114

Bei diesen Namen ist unter Karbinol eine alte Bezeichnung für Methylalkohol zu verstehen, nach der sich viele Alkohole einfach als Substitutionsprodukte (H durch Alkyle ersetzt) benennen lassen.

Weitere Oxydation ergibt Kohlendioxyd und Essigsäure. (Die Oxydation primärer Alkohole dagegen führt zu einer Säure mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen.) Von C_4 ab sind dann alle 3 Typen von Alkoholen möglich.

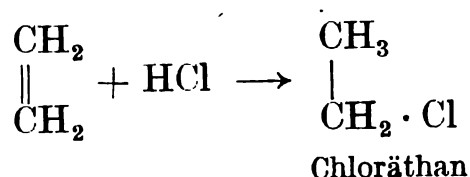
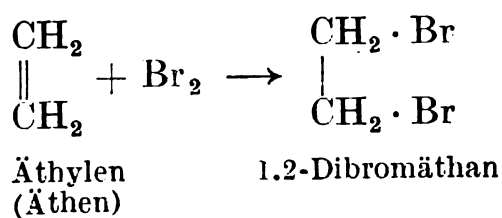
Auch bei den Alkoholen nimmt die Dichte mit der Anzahl der Kohlenstoffatome zu. So sind die ersten Glieder der homologen Reihe $C_nH_{2n+1} \cdot OH$ bis C_4 leicht bewegliche, bis C_{11} mehr ölige Flüssigkeiten und die höheren fest. Während die ersten Glieder bis C_3 mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar sind, nimmt die Löslichkeit mit wachsender Größe des Kohlenwasserstoffrestes sehr schnell ab.

Die physikalischen Eigenschaften der wichtigsten Alkohole sind aus der vorhergehenden Tabelle ersichtlich.

4. Halogenderivate der Alkane

Die Alkylhalide können nach ihrer allgemeinen Bildungsweise als Ester der Alkohole mit Halogen-Wasserstoffsäuren aufgefaßt werden. Allgemein sind die Halogenalkane auch als Kohlenwasserstoffe zu betrachten, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Halogen ersetzt sind. Bei ihrer Darstellung direkt aus den Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung von Chlor bzw. Brom entsteht aber zumeist ein Gemisch von Isomeren und verschieden hoch halogenierten Verbindungen.

Außerdem können sie leicht durch Addition von Halogen oder Halogenwasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe erhalten werden:



Regeln für die Benennung der Halogenalkane wurden bereits bei der Besprechung der Alkane erläutert. Daneben sind jedoch auch zahlreiche Trivialnamen in Gebrauch. Die Zahl der Isomeren ist groß. So leiten sich z.B. vom Äthan folgende Chloride ab:

ein Monochloräthan: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot Cl$

zwei Dichloräthane:	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$ 1.1-Dichloräthan
	$\text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ 1.2-Dichloräthan
zwei Trichloräthane:	$\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_3$ 1.1.1-Trichloräthan
	$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ 1.2.2.-Trichloräthan
zwei Tetrachloräthane:	$\text{CH} \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{Cl}_2$ 1.1.2.2.-Tetrachloräthan
	$\text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CCl}_3$ 1.2.2.2.-Tetrachloräthan
ein Pentachloräthan:	$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CCl}_3$
ein Hexachloräthan:	$\text{CCl}_3 \cdot \text{CCl}_3$

Es leuchtet ein, daß die Zahl der Isomeren bei den Halogenderivaten höherer Kohlenwasserstoffe noch weit höher ist. Jedoch kommt ihnen nur geringe praktische Bedeutung zu.

Die physikalischen Eigenschaften der wichtigsten Halogenalkane (Alkylhalide) zeigt die folgende Tabelle.

Primäre Monohalide

Name	Formel	F (°C)	Kp (°C)
Methylchlorid	$\text{CH}_3 \cdot \text{Cl}$	— 97	— 24
Äthylchlorid	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$	— 136	12,3
Propylchlorid	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{Cl}$	— 123	46
Butylchlorid	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{Cl}$	— 123	79
Amylchlorid	$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{Cl}$	— 99	108
Methylbromid	$\text{CH}_3 \cdot \text{Br}$	— 93	4,5
Äthylbromid	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Br}$	— 119	38,4
Propylbromid	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{Br}$	— 110	71,0
Butylbromid	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{Br}$	— 112	101,3
Amylbromid	$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{Br}$	— 88	129,6
Methyljodid	$\text{CH}_3 \cdot \text{J}$	— 66	42,5
Äthyljodid	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{J}$	— 111	72,3
Propyljodid	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{J}$	— 101	102,5
Butyljodid	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{J}$	— 103	137,4
Amyljodid	$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{J}$	— 86	157

Die Monohalide des Methans und Äthans sind Gase oder Flüssigkeiten von chloroformähnlichem Geruch. Sie sind in Wasser nahezu unlöslich.

Ihre Siedepunkte und Dichten steigen, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, in der Reihenfolge:



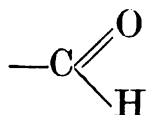
Sämtliche Halogenalkane sind gute, nicht feuergefährliche Lösungsmittel für organische Stoffe und werden im Laboratorium und in der Technik zu diesem Zweck verwendet. Äthylchlorid kann unter leichtem Druck in Glasgefäßen flüssig gehalten werden. Unter der Bezeichnung Chloräthyl dient es in der Medizin zur Vereisung von kleineren Operationsstellen und zur Einleitung der Narkose durch Inhalation. Auch die Trihalide des Methans sind in der Medizin in Gebrauch, das Trichlormethan unter der Bezeichnung Chloroform zur Narkose, das Trijodid als Jodoform und das Tribromid als Bromoform in der Wundbehandlung. Tetrachlormethan (oft Tetrachlorkohlenstoff genannt) wird auch in Feuerlöschern und unter dem Namen Spektrol als Lösungs- und Reinigungsmittel verwandt. Den Halogenderivaten der Kohlenwasserstoffe wird noch häufig bei Synthesen begegnet werden, da ihr Halogen sehr reaktionsfähig ist.

Die wichtigsten Reaktionen der Alkylhalogenide werden am Beispiel des Äthylbromids im nebenstehenden Schema aufgezeigt.

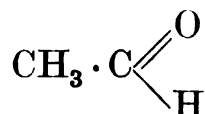
5. Aldehyde (Alkanale)

Sie wurden bereits bei der Besprechung der Reaktionen primärer Alkohole erwähnt. Es sind die Oxydationsprodukte (Dehydrierungsprodukte) primärer Alkohole.

Die Gruppe

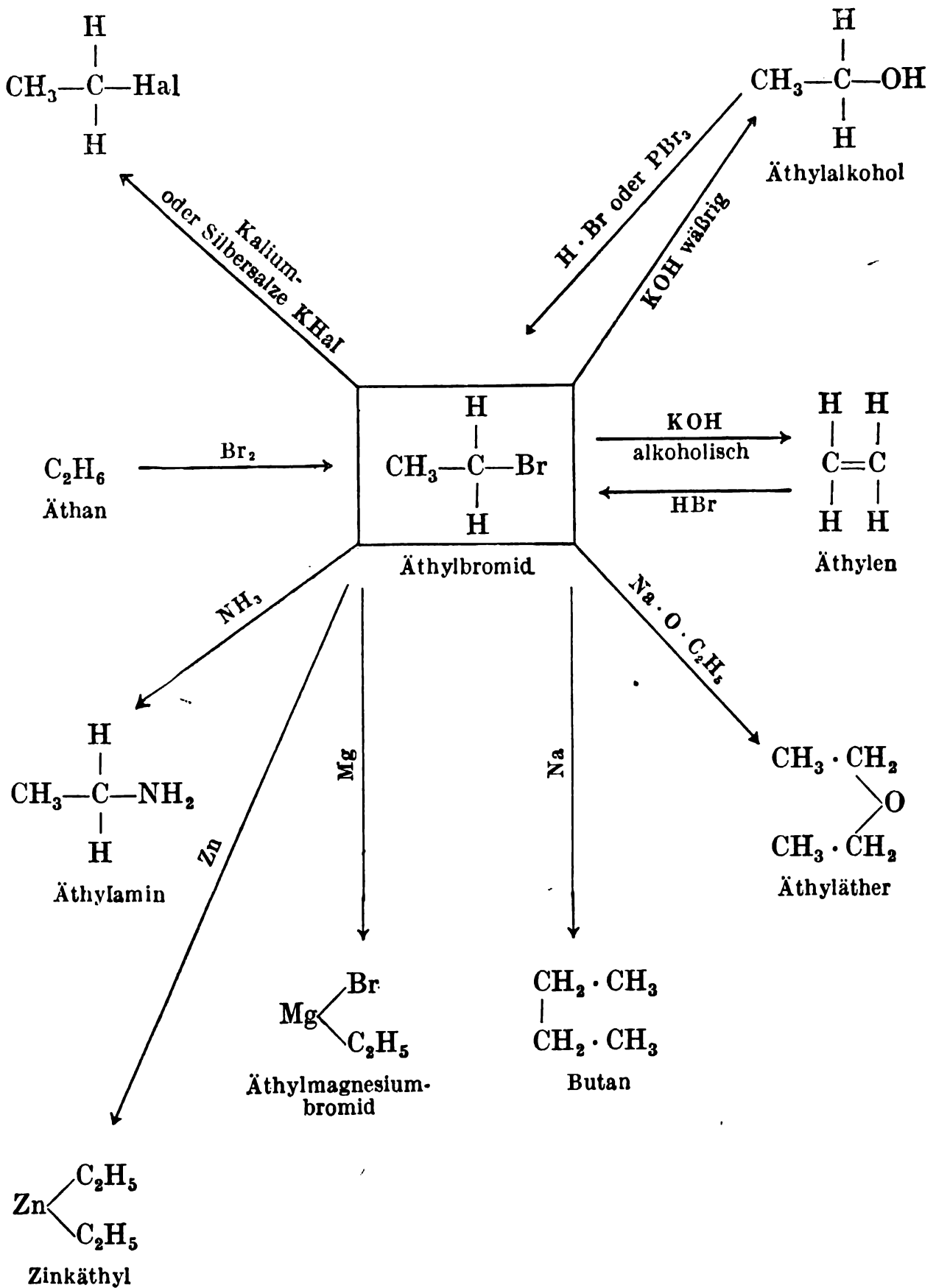


ist die funktionelle Gruppe aller Aldehyde. Ein typischer Vertreter ist der Azetaldehyd

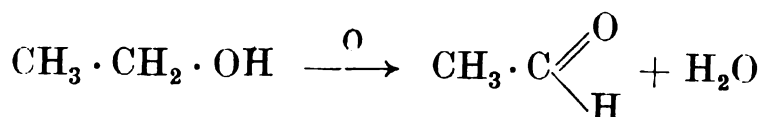


also das zweite Glied der homologen Reihe. Das erste Glied, der Formaldehyd $\text{H} \cdot \text{CHO}$, hat von den höheren Aldehyden etwas abweichende physikalische und chemische Eigenschaften, was auf die Eigentümlichkeit des Wasserstoffatoms an Stelle eines Kohlenwasserstoffrestes zurückzuführen ist.

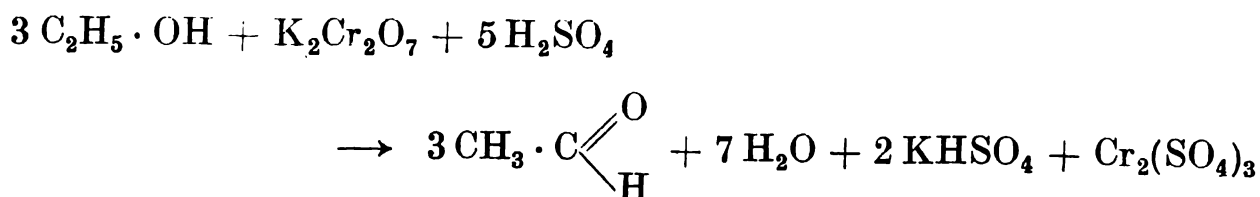
II. Reaktionen des Äthylbromids



Eine einfache Methode zur Darstellung von Aldehyden im Laboratorium ist die Oxydation des entsprechenden primären Alkohols, also für Azetaldehyd die Oxydation des Äthylalkohols:

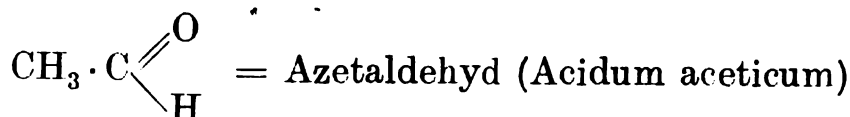
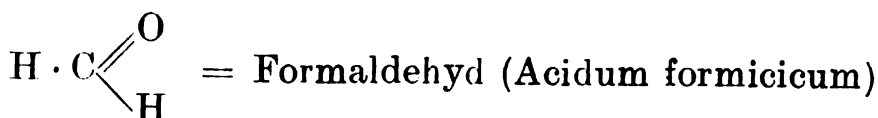


bzw.

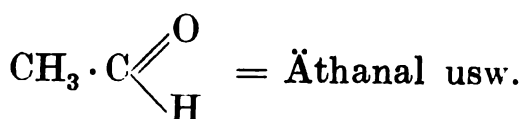
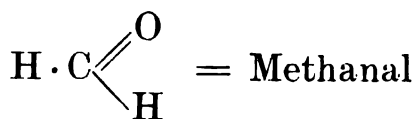


Dieser Bildungsweise verdankt der gewöhnliche Aldehyd den von *J. Liebig* gegebenen Namen (*Alcohol dehydrogenatus*), der dann auf die ganze Verbindungsklasse übertragen wurde.

Die einzelnen Aldehyde werden zumeist nach den Karbonsäuren mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen benannt, also:



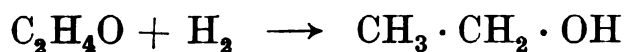
Die Genfer Nomenklatur benennt sie nach den entsprechenden Alkanen unter Anhängung der Silbe „al“, z. B.:



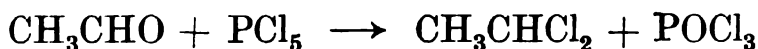
In der Technik wird Azetaldehyd durch direkte Anlagerung von Wasser an Azetylen bei 50...60°C in Gegenwart von Quecksilbersulfat als Katalysator dargestellt.

Azetaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit von scharfem, durchdringendem Geruch. Bei Verdünnung riecht Azetaldehyd nach unreifem Obst. Er

siedet bei 20,8°C, hat eine Dichte von 0,79 g/cm³ bei 0°C und ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar, kann jedoch aus der wäßrigen Lösung durch Zusatz von viel Kalziumchlorid wieder ausgesalzen werden. Die Bruttoformel des Azetaldehyds ist C₂H₄O. Durch Natriumamalgam und Wasser wird er zu Äthylalkohol reduziert:



Außer dem Strukturteil der primären Alkoholgruppe, der ja bekannt ist, wird also damit die Anwesenheit der Methylgruppe bewiesen. Daß die CHO-Gruppe des Azetaldehyds Sauerstoff und Wasserstoff nicht als Hydroxylgruppe (alkoholisches OH) enthält, wird aus folgender Umsetzung ersichtlich:



während diese Reaktion bei Anwesenheit von OH-Gruppen den bereits bei den Alkoholen genannten Verlauf nimmt:

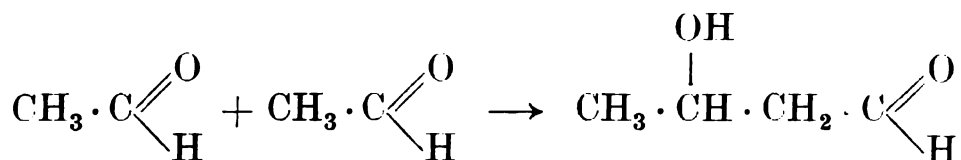


Aus diesen Gründen bleibt für die Formulierung der funktionellen Gruppe der Aldehyde nur noch die eine Möglichkeit.

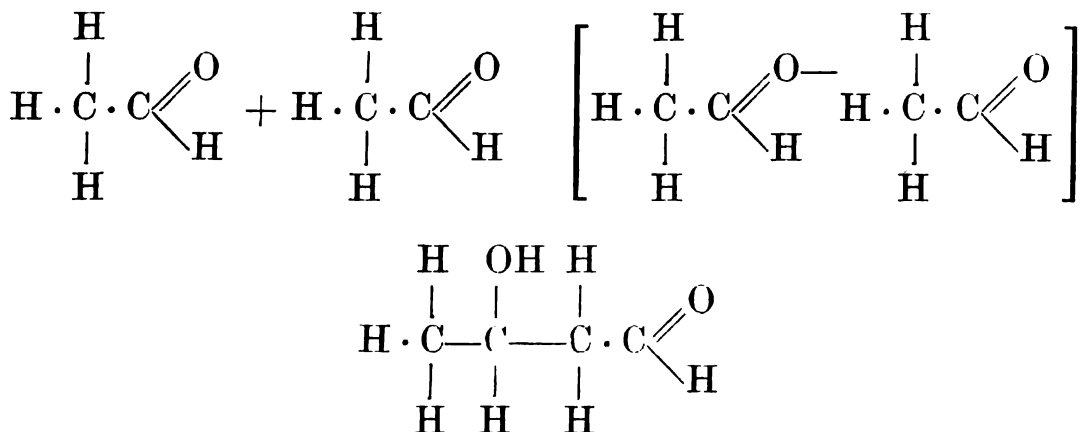
Das chemische Verhalten wird durch die Karbonylgruppe bestimmt, in der Sauerstoff doppelt an das Kohlenstoffatom gebunden ist.

Es kann also außer Substitution auch Addition von Atomen oder Atomgruppen erfolgen, und zwar dadurch, daß die doppelte Bindung zu einer einfachen gelöst wird. Die einfachste Möglichkeit ist die Anlagerung von Wasserstoff, also die Reduktion zu Äthylalkohol. Eine weitere besteht in der Vergrößerung der Molekel durch Zusammenlagerung mehrerer unter Aufspaltung der doppelten Bindung. Ein solcher Zusammenschluß gleichartiger Molekeln zu einer höhermolekularen Verbindung ohne Änderung der Elementarzusammensetzung wird Polymerisation genannt. Bei Zugabe einer geringen Menge Schwefelsäure als Katalysator polymerisiert sich Azetaldehyd bereits bei gewöhnlicher Temperatur zu Paraldehyd, einem zyklischen Trimeren des Azetaldehyds, also (C₂H₄O)₃. Durch Erwärmen mit verdünnter Säure läßt sich jedoch Paraldehyd leicht wieder zu Azetaldehyd „depolymerisieren“. Beim Erhitzen von Azetaldehyd mit Alkali bildet sich als höhere Polymerisationsstufe ein braunes Harz unbe-

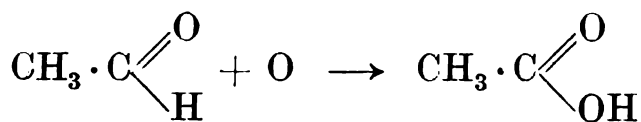
kannter Konstitution. Wird Azetaldehyd mit verdünnten Säuren oder Alkalien in Berührung gebracht, tritt folgende Umsetzung ein:



ausführlicher:



Es entsteht eine Verbindung mit zwei funktionellen Gruppen, nämlich einer Aldehydgruppe und einer sekundären Alkoholgruppe, ein sog. Aldol (der Name ist gebildet aus *Aldehyd* und *Alkohol*). Die Aldolbildung ist im Gesamtvorgang gleichfalls eine Polymerisation. Sie unterscheidet sich aber von der des Azetaldehyds zu Paraldehyd darin, daß eine Atomwanderung stattgefunden hat und dadurch eine neue, reguläre Kohlenstoffbindung entstanden ist. Das gebildete Aldol kann deshalb auch nicht ohne weiteres wieder zu Azetaldehyd depolymerisiert werden. Die Aldolbildung wird daher oft als Aldolkondensation bezeichnet. Unter Kondensationen sind jedoch solche Reaktionen zu verstehen, bei denen unter Wasserabspaltung (Kondensation im engeren Sinne) oder Abspaltung anderer Reste Kohlenstoffatome neu miteinander verknüpft werden. Von besonderer Wichtigkeit ist die Oxydation von Aldehyden. Aus Azetaldehyd entsteht Essigsäure:



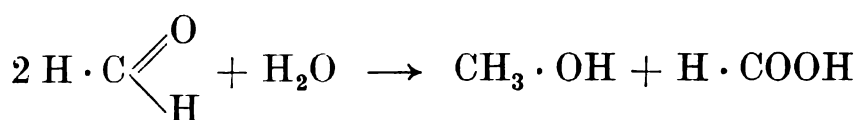
Die Reaktionen der Aldehyde spielen beim Aufbau der Kohlenhydrate und vieler Kunststoffe eine bedeutende Rolle.

a) Formaldehyd (Methanal)

Formaldehyd wird in der Technik ausschließlich durch Dehydrierung von Methanol hergestellt. Dazu werden mit Luft gemischte Methanoldämpfe über erhitzte Kontaktmassen geleitet (Silber, Kupfer oder Tonerde). Bei gewöhnlicher Temperatur ist Formaldehyd ein stechend riechendes Gas, das durch starke Abkühlung zu einer bei -17°C siedenden Flüssigkeit kondensiert werden kann. Er neigt außerordentlich zur Polymerisation, die bei höheren Temperaturen explosionsartig verlaufen kann. In Wasser ist Formaldehyd leicht löslich. Eine etwa 40%ige Lösung ist als „Formalin“ oder auch „Formol“ im Handel. Beim Konzentrieren von Formalin entstehen die sogenannten „Polyoxymethylene“, ein weißes, kristallines Gemisch verschiedener Polymerisationsstufen, das auch als Paraformaldehyd bekannt ist. Beim Erhitzen depolymerisiert sich Paraformaldehyd zum größten Teil wieder zu Formaldehyd, eine Eigenschaft, von der man in der Praxis gern Gebrauch macht, da sie eine bequeme Erzeugung gasförmigen Formaldehyds gestattet.

Mit Ammoniak bildet Formaldehyd keinen Aldehydammoniak, sondern eine zyklische Verbindung der Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, das Hexamethylen-tetramin, das in der Medizin unter der Bezeichnung Urotropin als harn-treibendes Mittel angewandt wird.

Bei Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf Formaldehyd tritt keine Verharzung auf, sondern es erfolgt eine „Disproportionierung“ unter gleichzeitiger Reduktion zu Methanol und Oxydation zu Ameisensäure.

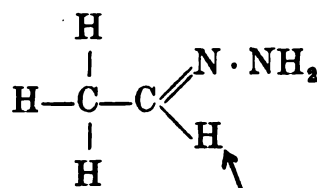
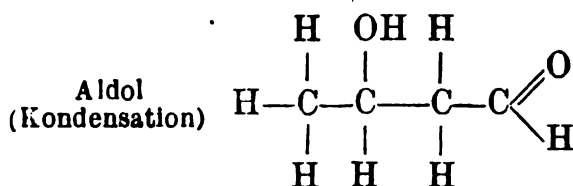


Diese Umsetzung wird nach ihrem Entdecker *Cannizzarosche* Reaktion genannt. Sie ist bei vielen biochemischen Prozessen von Bedeutung. Aldolkondensation des Formaldehyds führt zu Zuckern, die später besprochen werden.

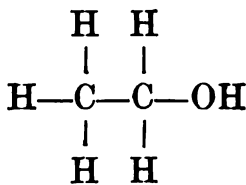
Technisch besonders wichtig sind die Kondensationsprodukte mit Phenol (Bakelit), Kasein (Galalith) und Harnstoff, die wertvolle Kunststoffe mit vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten sind. Weiterhin dient Formaldehyd wegen seiner Eigenschaft, Eiweiß zu gerben, also Mikroorganismen abzutöten, zur Desinfektion von Räumen und als Konservierungs- und Härtungsmittel für anatomische Präparate.

Die Reaktionen der Aldehyde zeigt das folgende Schema am Beispiel des Azetaldehyds.

III. Reaktionen der Aldehyde

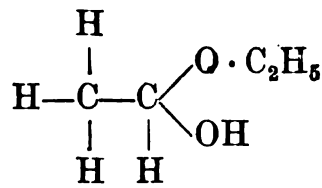


Hydrogen

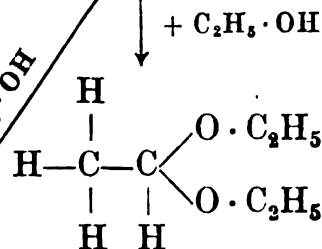


Oxydation

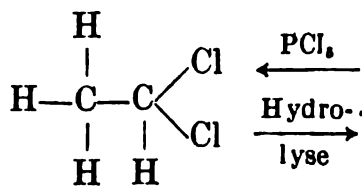
Reduktion



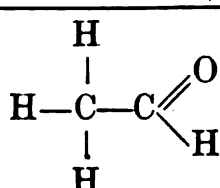
Halbazetal



Azetal

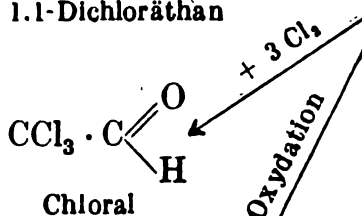


1.1-Dichloräthan

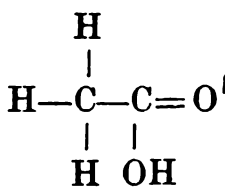


A zetaldehyd

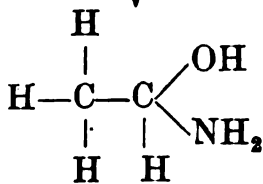
Polymerisation zu Aldehydharzen über Par- und Met-aldehyd



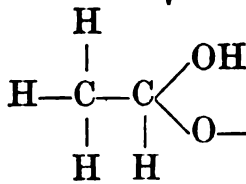
Chloral



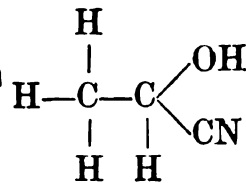
Essigsäure



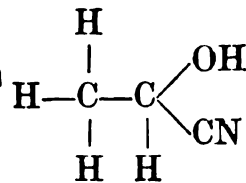
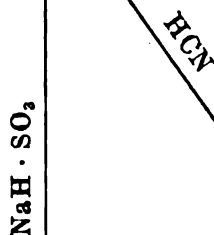
**Azetaldehyd-
ammoniak
(Addition)**



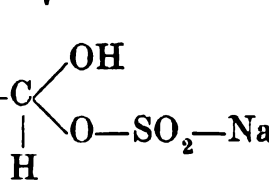
Azetalddehyd- zyanhydrin (Addition)



**Azetaldehyd-
zyanhydrin
(Addition)**



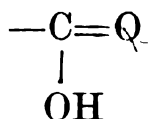
**Azetaldehyd-
zyanhydrin
(Addition)**



Azetaldehyd- Bisulfit (Addition)

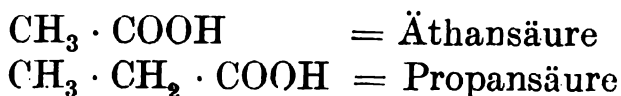
6. Karbonsäuren

Alle organischen Verbindungen, welche die Karboxylgruppe —COOH oder genauer

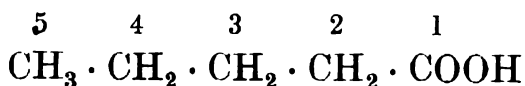


enthalten, sind Säuren. Je nach Anzahl der Karboxylgruppen in der Molekel unterscheiden wir ein- und mehrbasische Säuren. Eine wichtige Bildungsweise von Karbonsäuren wurde bereits bei der Besprechung der Aldehyde erwähnt.

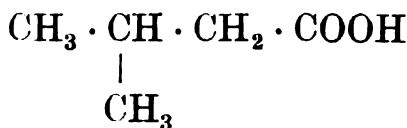
Karbonsäuren sind die Oxydationsprodukte der Aldehyde oder weiter zurückgegriffen: die Oxydationsprodukte primärer Alkohole. Ist die Karboxylgruppe an einen Alkylrest gebunden, so haben wir eine Fettsäure vor uns, Fettsäure deshalb, weil die höheren Säuren dieser Art Bausteine der Fette sind. Die Fettsäuren entsprechen der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{COOH}$. Sie führen zumeist Trivialnamen, die sich von ihrer Herkunft aus dem Pflanzen- oder Tierreich herleiten. Nach der Genfer Nomenklatur werden sie durch Anhängung der Silbe „säure“ an den Namen des Kohlenwasserstoffs bezeichnet, von dem sie sich der Gesamtzahl ihrer Kohlenstoffatome nach ableiten, z. B.:



Bei den einbasischen Säuren der aliphatischen Reihe, die sich von einem Kohlenwasserstoff ohne Seitenkette ableiten, beginnt die Numerierung mit der Karboxylgruppe, z. B.:



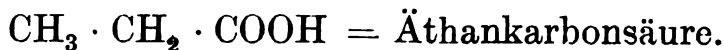
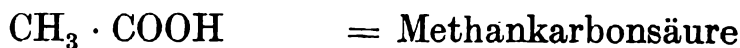
In allen anderen Fällen sind die für die Alkane gegebenen Regeln verbindlich, z. B.:



2-Methyl-butansäure-(4)

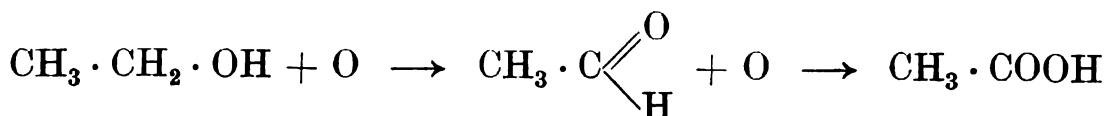
Weiterhin ist eine systematische Bezeichnung in Gebrauch, bei der die Karbonsäuren als Karboxyl-Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe aufgefaßt werden. .

Hier wird dann die Endung „-karbonsäure“ dem Stammnamen des Kohlenwasserstoffs nachgestellt.



Das erste Glied der Reihe ist die Ameisensäure (Acidum formicicum) $\text{H} \cdot \text{COOH}$. Sie ist jedoch in vieler Beziehung nicht als typisch für Fettsäuren anzusehen. Es soll daher zunächst die Essigsäure, das zweite Glied der homologen Reihe, beschrieben werden.

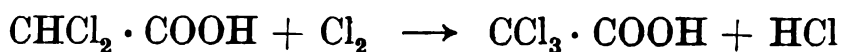
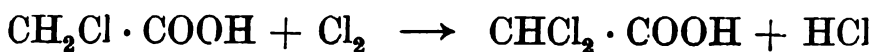
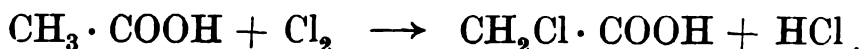
Essigsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ kann durch Oxydation des Äthylalkohols über den Azetaldehyd dargestellt werden.



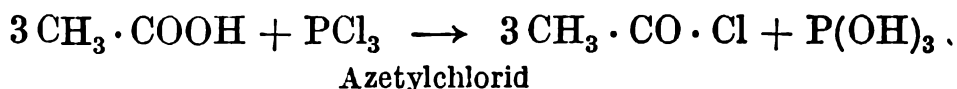
Die Oxydation kann mit atmosphärischem Sauerstoff bei Anwesenheit eines Katalysators ausgeführt werden. Sie kann jedoch auch durch Bakterien erfolgen, wie es oft ungewollt durch Anwesenheit von *Mycoderma aceti* beim Wein geschieht (Essiggärung). Technisch bedeutende Verfahren ihrer Darstellung sind die trockene Destillation des Holzes, die katalytische Oxydation des synthetisch aus Azetylen hergestellten Azetaldehyds und die über den Alkohol verlaufende Essiggärung zuckerhaltiger Säfte.

Essigsäure bildet farblose Kristalle (Eisessig), die bei 17°C schmelzen. Ihr Siedepunkt liegt bei 118°C . Sie ist spezifisch etwas schwerer als Wasser; ihre Dichte beträgt $1,055 \text{ g/cm}^3$ bei 15°C . Mit Wasser ist sie in allen Verhältnissen mischbar. Sie hat einen scharfen, eigenartigen Geruch.

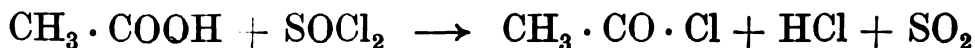
Essigsäure ist eine relativ schwache Säure, jedoch in der Reihe der Fettsäuren die stärkste nach der Ameisensäure. Bei ihren Reaktionen muß wie bei allen organischen Verbindungen zwischen solchen unterschieden werden, die an der funktionellen Gruppe verlaufen, also für diese bezeichnend sind, und denen, die in das Alkyl eingreifen. Wenn Chlor auf Essigsäure einwirkt, so spielen sich die bereits von den einfachen Kohlenwasserstoffen her bekannten Umsetzungen ohne jegliche Beteiligung der funktionellen Gruppe ab; der Substituent geht in den „Stamm“.



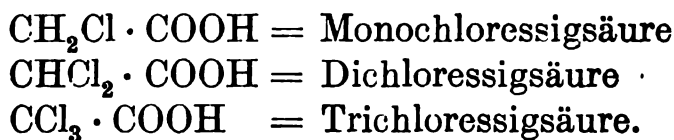
Wird dagegen mit Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid chloriert, so finden folgende Umsetzungen statt:



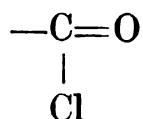
Im Laboratorium wird an Stelle der Phosphorhalide oft Thionylchlorid SOCl_2 angewendet, da hierbei nur gasförmige Nebenprodukte entstehen:



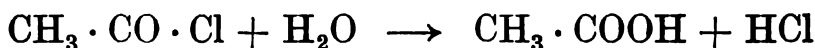
Die Substitution geht also in der funktionellen Gruppe vor sich und nimmt den gleichen Verlauf wie bei den Alkoholen. Aus diesen Beispielen ergibt sich auch die Benennung. Bei den im Stamm der Essigsäure erfolgten Veränderungen ist der Säurecharakter erhalten geblieben. Daher bleibt auch die Bezeichnung „Säure“ bestehen:



Im anderen Fall hat eine Reaktion in der Karboxylgruppe stattgefunden, und es ist die funktionelle Gruppe der Säurechloride (Azychloride) entstanden:

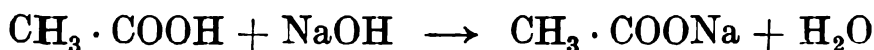


Das Chlorid der Essigsäure, Azetylchlorid, ist typisch für die Säurechloride; es ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die bei 55°C siedet. Es ist schwerer als Wasser ($D\ 1,104\ \text{g/cm}^3$ bei 20°C) und in diesem unter Zersetzung löslich:



Die Bedeutung der Säurechloride beruht auf der Reaktionsfähigkeit ihres Chloratoms, die es ermöglicht, Azyreste leicht in mannigfache Verbindungen einzuführen.

Eine weitere Reaktion der Karboxylgruppe ist die Salzbildung, also der Ersatz des Säurewasserstoffs durch Metall. Diese aus der anorganischen Chemie bekannte Neutralisation verläuft wie folgt:



Befinden sich mehrere Karboxylgruppen in der Molekel (mehrbasische Säuren), so besteht wie bei den anorganischen Säuren die Möglichkeit der Bildung saurer Salze.

a) Ameisensäure $\text{H} \cdot \text{COOH}$

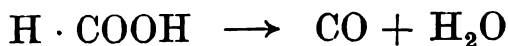
Die Ameisensäure hat ihren Namen nach dem Vorkommen im Körper der Ameisen. Technisch wird ihr Natriumsalz durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumhydroxyd unter Druck bei $150 \cdots 170^\circ \text{C}$ dargestellt:



Aus ihrem Salz kann sie leicht durch schwache Säuren, wie z.B. Schwefelwasserstoff, freigemacht werden. Auch durch Reduktion von Kohlensäure kann Ameisensäure erhalten werden. Dazu läßt man Wasserstoff unter Druck (60 Atmosphären) auf eine wäßrige Lösung von Kaliumbikarbonat bei 70°C in Gegenwart von Palladium als Katalysator einwirken. Ihre präparativ wichtigen Ester sind aus Alkoholen und Kohlenoxyd unter höherem Druck in Gegenwart von Alkoholaten erhältlich.

Ameisensäure entsteht auch aus Methanol durch vorsichtige Oxydation über Formaldehyd als Zwischenprodukt.

Sie ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch, schmilzt bei $8,4^\circ \text{C}$ und siedet bei $100,5^\circ \text{C}$. Ihre Dichte beträgt $1,22 \text{ g/cm}^3$ bei 20°C . Mit Wasser ist sie in jedem Verhältnis mischbar. Sie ist eine stärkere Säure als die Essigsäure. In ihrem chemischen Verhalten entspricht sie der Essigsäure, nur ist sie nicht so beständig wie diese. So wird sie z. B. durch Schwefelsäure leicht unter Bildung von Kohlenoxyd und Wasser zersetzt:



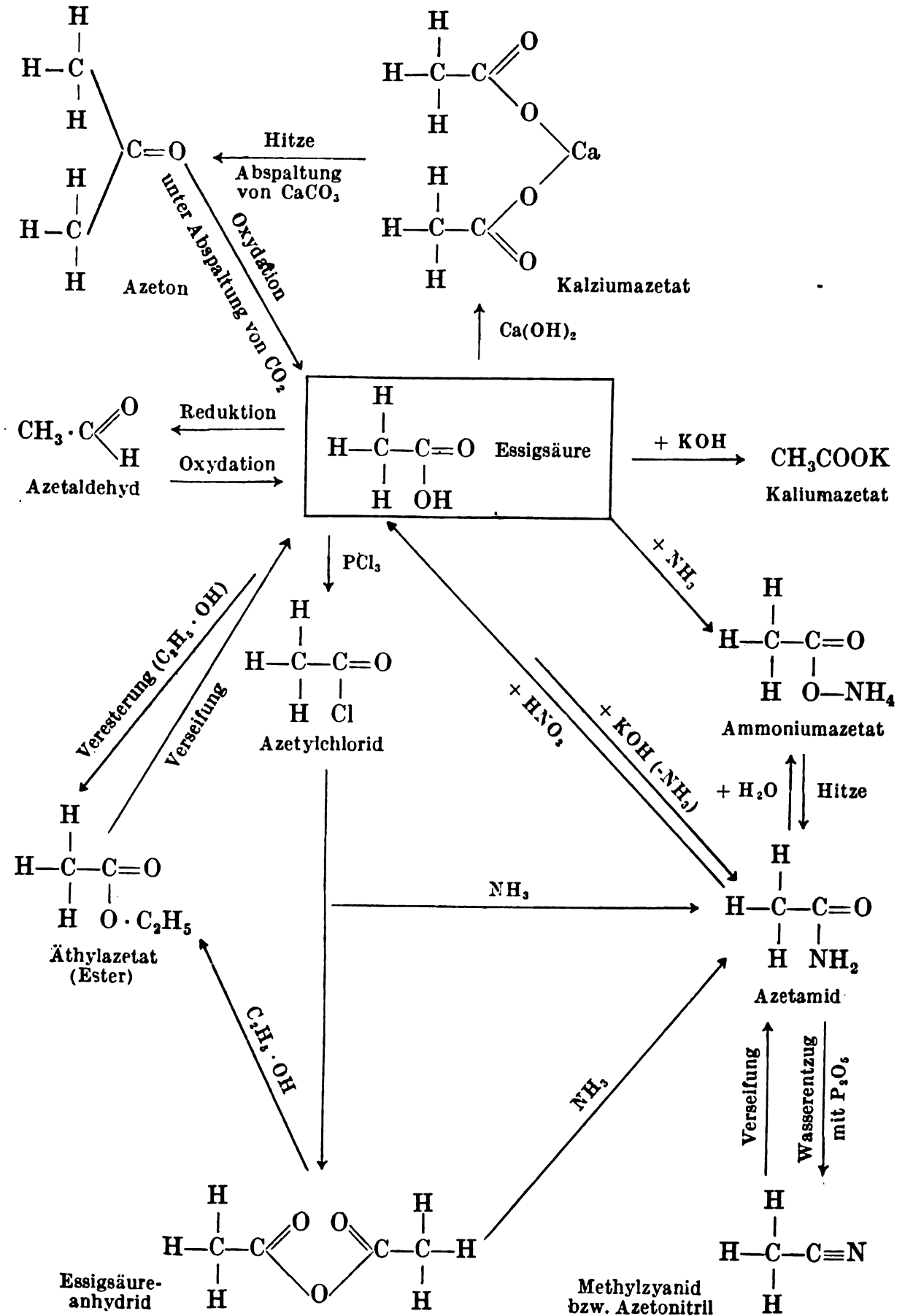
Weiterhin kann Ameisensäure leicht zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert werden und ist selbst ein starkes Reduktionsmittel. So werden Silbersalze in der Hitze von ihr zu metallischem Silber reduziert.

Die freie Säure und ihre Salze werden in der Gerberei, der Färberei und zur Nahrungsmittelkonservierung verwendet.

Die höheren Glieder der Fettsäuren entsprechen in ihrem chemischen Verhalten der Essigsäure, sind jedoch schwächere Säuren als diese. Die Wasserlöslichkeit nimmt auch hier mit wachsendem Kohlenwasserstoffrest ab. Von höheren Säuren wird noch bei der Besprechung der Fette und Wachse die Rede sein.

Die physikalischen Eigenschaften der wichtigsten Fettsäuren sind aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich:

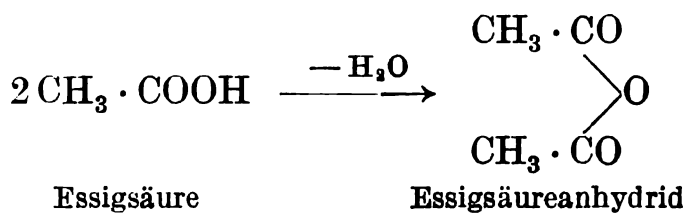
IV. Reaktionen der Essigsäure



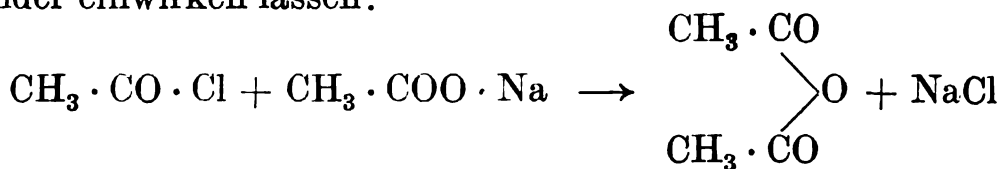
Name	Formel	F [°C]	Kp [°C]
Methansäure (Ameisensäure)	H · COOH	+ 8,4	100,5
Äthansäure (Essigsäure)	CH ₃ · COOH	+ 16,6	118,1
Propansäure (Propionsäure) .	C ₂ H ₅ · COOH	— 20,0	141,1
Butansäure (Buttersäure) ..	C ₃ H ₇ · COOH	— 7,9	163,4
Pentansäure (Valeriansäure) .	C ₄ H ₉ · COOH	— 20,0	185,4
Hexansäure (Kaprinsäure) .	C ₅ H ₁₁ · COOH	— 3,9	205
Heptansäure (Önanthsäure) .	C ₆ H ₁₃ · COOH	— 11,0	223
Oktansäure (Kaprylsäure) ..	C ₇ H ₁₅ · COOH	+ 16,0	237
Nonansäure (Pelargonsäure) .	C ₈ H ₁₇ · COOH	12,5	253
Dekansäure (Kaprinsäure) ..	C ₉ H ₁₉ · COOH	31,5	268
Hexadekansäure (Palmitin- säure)	C ₁₅ H ₃₁ · COOH	62,6	215 15 mm Hg
Oktadekansäure (Stearin- säure)	C ₁₇ H ₃₅ · COOH	69,3	232 15 mm Hg

b) Säureanhydride

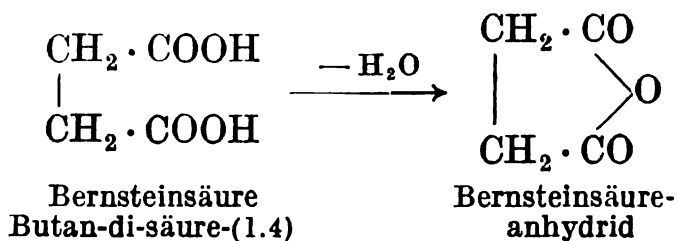
Für die präparative organische Chemie sind die aus 2 Molekeln einer einbasischen Säure oder aus zwei Karboxylgruppen mehrbasischer Säuren durch Wasseraustritt entstehenden Säureanhydride wichtig.



Mit demselben Erfolg kann man auch Säurechloride und Natriumsalze aufeinander einwirken lassen:



Mehrbasische Säuren vermögen innere Anhydride zu bilden:

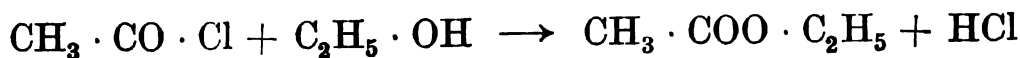


Essigsäureanhydrid ist eine farblose Flüssigkeit mit eigenartigem, scharfem Geruch. Es siedet bei 137°C , hat bei 20°C die Wichte $1,073\text{ g/cm}^3$. Wie Azetylchlorid ist Essigsäureanhydrid ein vorzügliches Mittel, die Azetylgruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}-$ in mancherlei Verbindungen einzuführen. Es zersetzt sich ebenfalls mit Wasser, ja schon mit der Luftfeuchtigkeit. Das gleiche gilt für die Anhydride anderer Säuren.

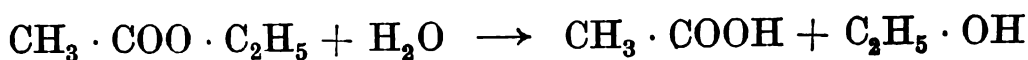
c) Ester

Ester sind Derivate von Säuren, deren aktiver Wasserstoff durch einen organischen Rest ersetzt ist. Ihre Bildungsweise, die bereits bei den Alkoholen besprochen wurde, ist formal der Neutralisation zwischen Säure und Base ähnlich. Trotzdem bestehen erhebliche Unterschiede (siehe S. 16). Namentlich ist die Esterbildung keine momentan verlaufende Ionenreaktion. Sie kann bei Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen mit allen Säuren und allen Alkoholen durchgeführt werden.

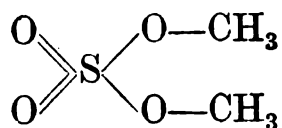
Gute Mittel zur Darstellung der Ester sind die Säurechloride und -anhydride, z. B.:



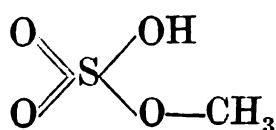
Die Ester sind meist leichter als Wasser und in diesem wenig löslich. Sie sind gut brennbar. Beim Erhitzen mit Wasser werden sie hydrolytisch gespalten (Verseifung!).



Nimmt man zur Verseifung Alkali, so bildet sich ein Alkohol und das Alkalisalz der zum Ester gehörenden Säure. Von den Estern der Mineralsäuren hat Dimethylsulfat, also die neutrale Schwefelsäureverbindung des Methanols,



besondere Bedeutung als Methylierungsmittel erlangt. Es ist eine leicht flüchtige, minzig riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe ein Lungengift sind. Die erste Stufe der Hydrolyse führt zur Methylschwefelsäure:

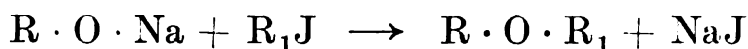


Technisch noch wichtiger sind die Ester der Salpetersäure, die sich vom mehrwertigen Alkohol Glyzerin und von der Zellulose ableiten.

Von den niederen Gliedern der Fettsäureester ist allgemein zu sagen, daß sie mehr oder weniger flüchtige und zumeist angenehm riechende Flüssigkeiten sind, von denen mehrere bei der Herstellung von Fruchtaromen und in der Parfümerie Verwendung finden. Darüber hinaus sind einige Ester als Lösungsmittel für Lacke und Harze in Gebrauch.

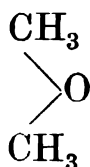
7. Äther

Die Äther können als Anhydride der Alkohole oder als Dialkyloxyde aufgefaßt werden. Ihre Struktur wird durch die *Williamsonsche Äthersynthese* klar, die zur Darstellung aller Äther geeignet ist. Sie besteht darin, daß Alkoholate mit Haliden umgesetzt werden:

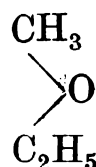


Die Benennung der Äther erfolgt nach den Alkylgruppen mit dem Zusatz „-äther“.

Es gibt einfache Äther mit gleichen und gemischte mit verschiedenen Radikalen.

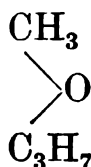


Dimethyläther

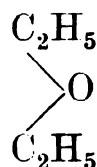


Methyl-äthyläther

Daraus wird ersichtlich, daß es zahlreiche isomere Äther gibt. Ein besonderer Fall der Isomerie ist die Metamerie. Sie liegt bei Verbindungen vor, die sich lediglich in ihren Alkylgruppen voneinander unterscheiden, z. B.:



Methyl-propyläther

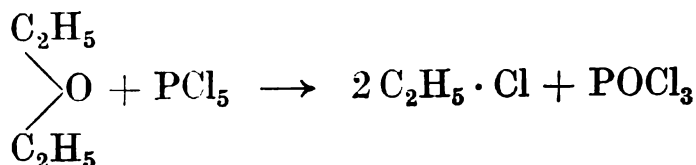


Diäthyläther

Beide Verbindungen sind metamer, während n-Butylalkohol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ mit den beiden Äthern isomer ist (alle drei Verbindungen haben die Bruttoformel $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$).

Äther sind Gase oder Flüssigkeiten. Die niederen Glieder sind flüchtiger als die Alkohole, von denen sie sich ableiten. Sie sind in Wasser weniger

löslich als diese, lösen jedoch selbst zahlreiche organische Stoffe, besonders Fette. Vermöge ihrer geringen Reaktionsfähigkeit („Indifferenz“) stellen die Äther geeignete Medien für manche organische Umsetzungen dar: Äthyläther hat eine Dichte von $0,72 \text{ g/cm}^3$ bei 20°C , einen Siedepunkt von $34,9^\circ\text{C}$ und ist leicht entflammbar. Die Äther werden von Säuren und Alkalien schwer und in der Kälte nicht einmal von Phosphorpentachlorid angegriffen. In der Hitze bewirkt dieses einen Ersatz des Sauerstoffatoms durch Chlor:

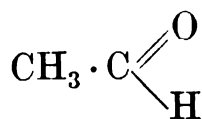


Besondere Bedeutung besitzt der Diäthyläther (Äther schlechthin, von alters her wegen der Bereitung aus Schwefelsäure und Alkohol auch Schwefeläther genannt). Er wird in der Medizin als Narkosemittel (Inhalationsnarkose) und in der chemischen Praxis als Lösungsmittel für Fette und viele andere organische Stoffe verwandt.

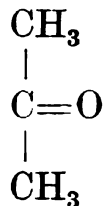
8. Ketone (Alkanone)

Die Ketone sind die Oxydationsprodukte sekundärer Alkohole. Es sind danach Verbindungen, in denen die Gruppe >C=O (Karbonylgruppe) mit zwei Kohlenwasserstoffresten verbunden ist.

Man kann sich die Ketone auch als Aldehyde vorstellen, in denen das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe durch einen Kohlenwasserstoffrest ersetzt ist:



Aldehyd

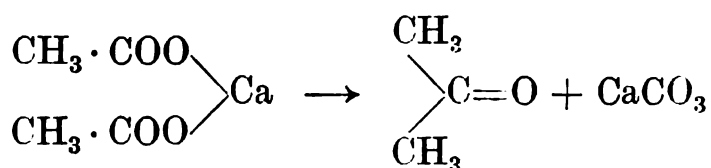


Keton

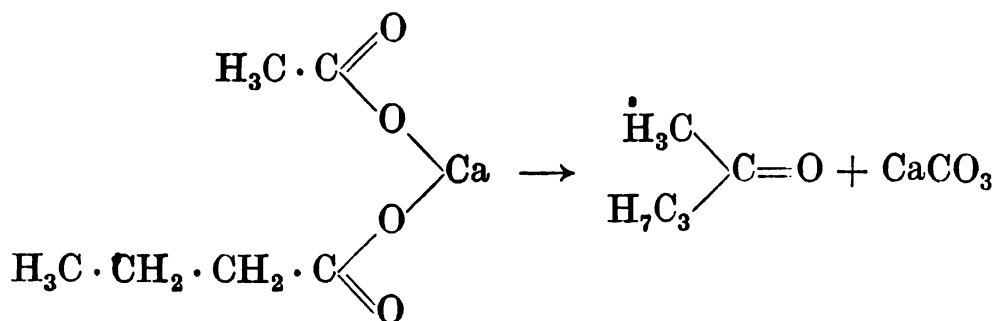
Entsprechend der Ähnlichkeit bezüglich der Konstitution, reagieren auch beide mit vielen Verbindungen in der gleichen Weise. So werden naturgemäß solche Reaktionen der Ketone mit denen der Aldehyde übereinstimmen, die auf einer Betätigung der beiden gemeinsamen Karbonylgruppen beruhen. Man faßt sie daher auch unter dem Namen Oxoverbindungen zusammen und stellt sie damit in Gegensatz zu den Oxyverbin-

dungen, das sind Alkohole und Phenole (s. d.). Andererseits werden Umsetzungen, die sich auf die gesamte funktionelle Gruppe erstrecken, verschieden sein. So führt die Oxydation der Aldehyde zu Karbonsäuren mit gleicher Kohlenstoffatomzahl, während die Ketone normalerweise bei der Oxydation aufgespalten werden.

Eine allgemeine Darstellungsweise der Ketone beruht auf der trockenen Destillation der Kalk- oder günstiger Bariumsalze von Fettsäuren:



Es sind auf diese Weise durch Wahl entsprechender Säuren vielerlei Ketone darstellbar. Zum Beispiel entsteht aus einem Gemisch von essig- und buttersaurem Kalk das Methyl-propylketon:

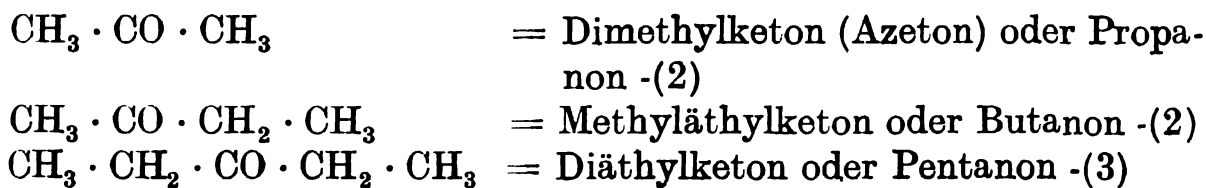


Diese Reaktion liefert demnach Ketone, deren Alkylreste um ein Kohlenstoffatom ärmer sind als die Karbonsäuren, von denen ausgegangen wurde.

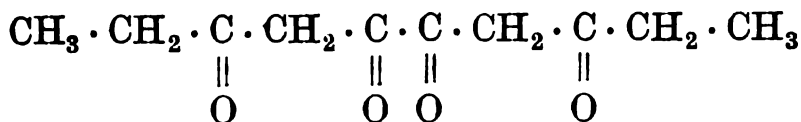
Besonders wichtig ist das einfachste Keton Azeton, das nach der zugrunde liegenden Essigsäure (acidum aceticum) benannt wurde und nach dem dann weiter die ganze Verbindungsklasse ihren Namen erhielt.

Die Ketone werden entweder durch Aufzählung der Kohlenwasserstoffreste mit dem Zusatz „-keton“ oder Anhängung der Silbe „on“ an den Namen des Kohlenwasserstoffs, der sich aus der Gesamtzahl der Kohlenstoffatome ergibt, bezeichnet.

Die Stellung der Ketogruppe innerhalb der Kohlenstoffkette wird durch nachgestellte, eingeklammerte Zahlen angegeben.



Wichtig ist diese Bezeichnungsweise besonders bei komplizierteren Verbindungen mit mehreren Ketogruppen in der Molekel z.B.:

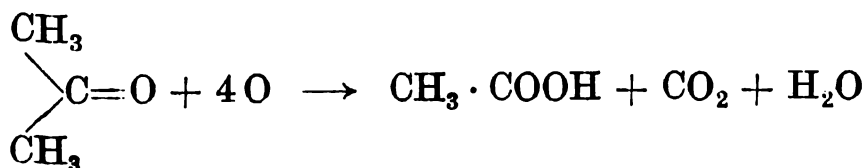


Dekantetron-(3.5.6.8)

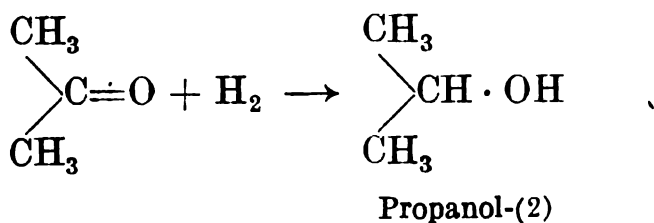
Azeton ist eine farblose, flüchtige Flüssigkeit mit eigenartigem, nicht unangenehmem Geruch. Es siedet bei 57,5° C und hat eine Wichte von 0,81 g/cm³ bei 0° C.

Azeton ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar, kann jedoch mit Kalziumchlorid wieder ausgesalzen werden. Es wird als ausgezeichnetes Lösungsmittel für zahlreiche organische Stoffe in der Technik verwendet, z. B. als Lösungsmittel für Azetylen und für Zelluloseester in der Industrie der Lacke, Folien und Kunstseiden.

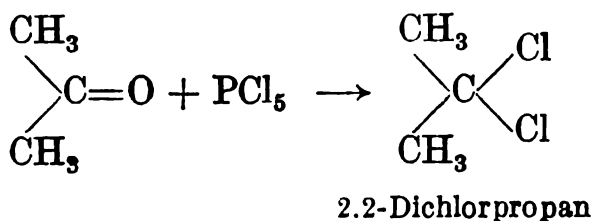
Azeton brennt mit schwachleuchtender Flamme. Es ist verhältnismäßig beständig gegen Oxydationsmittel, wird aber schließlich von diesen zu Essigsäure und Kohlendioxyd abgebaut:



Als Oxydationsprodukt eines sekundären Alkohols läßt sich Azeton leicht wieder zu diesem reduzieren.

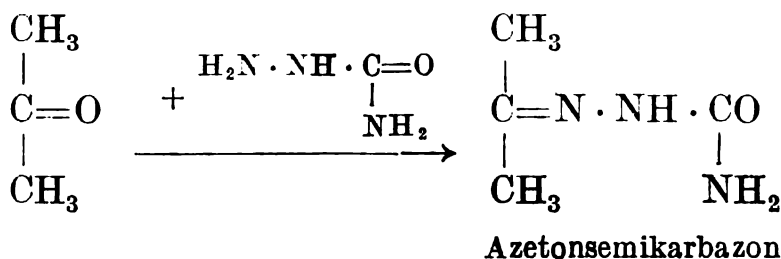
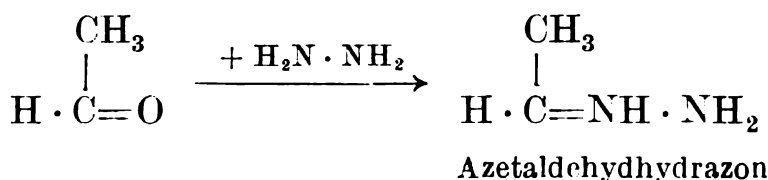
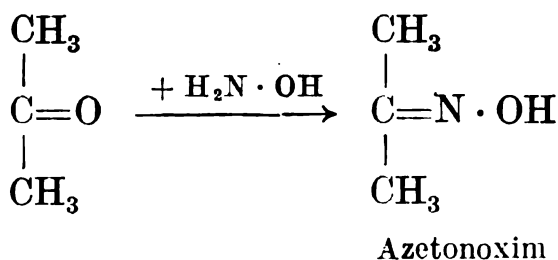
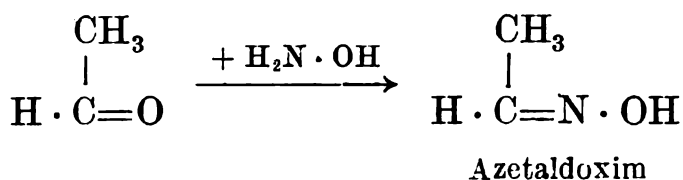


Mit Phosphorpentachlorid erfolgt Ersatz des Karbonylsauerstoffs durch Chlor:



Gemeinsame Reaktionen der Oxoverbindungen, die zu ihrer Kennzeich-

nung dienen, sind die Umsetzungen mit Hydroxylamin, Hydrazin und Semikarbazid, z. B.



Die wichtigsten Reaktionen der Ketone zeigt das nebenstehende Schema am Beispiel des Azetons.

9. Amide, Amine und Alkylammoniumverbindungen

Sowohl Amide als auch Amine können als Substitutionsprodukte des Ammoniaks aufgefaßt werden.

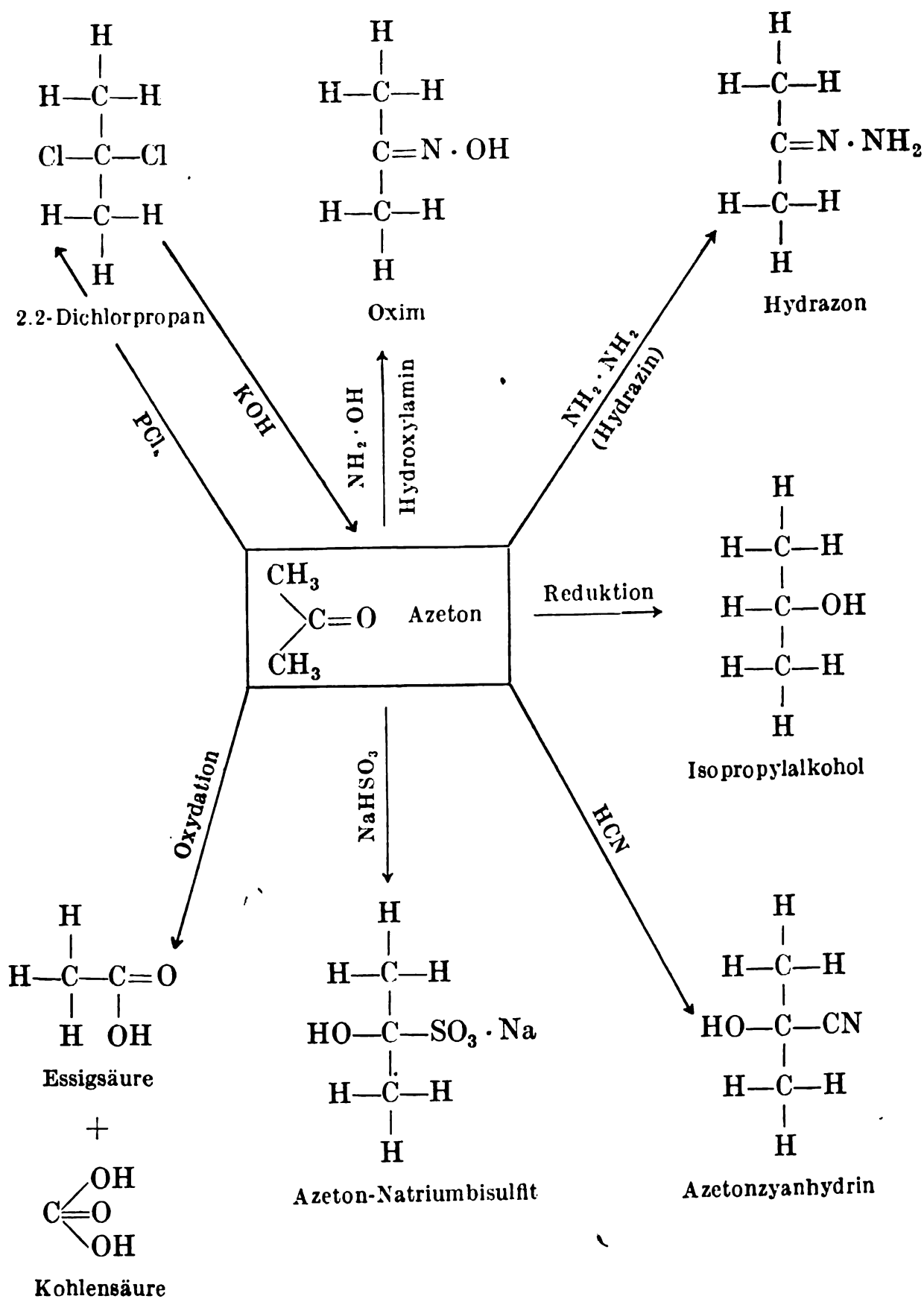
a) Amide

Diese Verbindungen sind als Azylierungsprodukte des Ammoniaks zu betrachten:

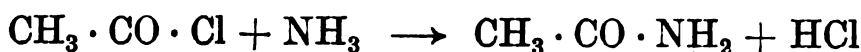


oder als Karbonsäurederivate, in denen das OH der Karboxylgruppe durch die Gruppe NH_2 ersetzt ist. Als typischer Vertreter soll das Amid der Essigsäure angesehen werden.

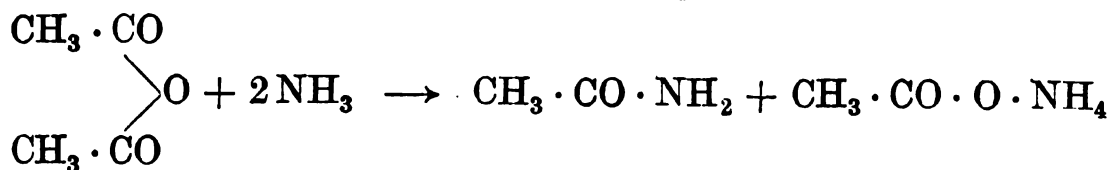
V. Reaktionen des Azetons



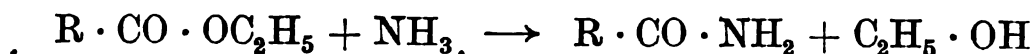
Azetamid kann durch Einwirkung von Ammoniak auf Azetylchlorid oder Essigsäureanhydrid dargestellt werden:



Azetamid

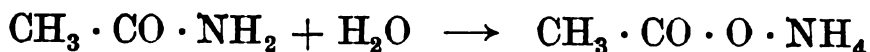


Gut wird die Konstitution der Säureamide auch durch ihre Bildung bei der Umsetzung von Karbonsäureestern mit Ammoniak beleuchtet:

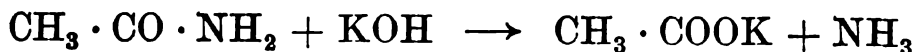


Azetamid ist farblos, fest und riecht nach Mäusen. Der Schmelzpunkt liegt bei 82° C, der Siedepunkt bei 223° C. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

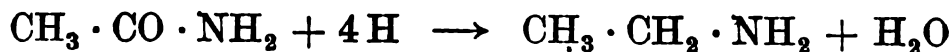
Azetamid und die meisten anderen Amide bilden in wäßriger Lösung keine Salze mit Säuren, wie wir sie bei den Aminen kennenlernen werden. Die basische Natur ist durch den Säurerest aufgehoben, so daß die Amide gegen Lackmus neutral reagieren. Wenn Azetamid mit Wasser oder verdünnten Säuren zum Sieden erhitzt wird, wird es hydrolysiert zu Ammoniumazetat:



Mit Alkali wird bei dieser Hydrolyse Ammoniak frei:

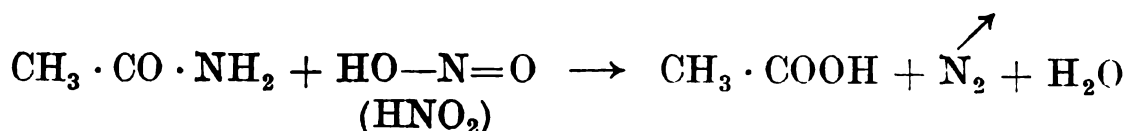


Azetamid wird durch naszierenden Wasserstoff (der im Reaktionsgemisch selbst z. B. aus Amylalkohol und metallischem Natrium unter Alkoholatbildung erzeugt wird) zu einem Amin reduziert:



Äthylamin

Eine wichtige Reaktion ist auch die Umsetzung mit salpetriger Säure:



Diese Reaktion verläuft quantitativ, so daß man aus dem Volumen des entwickelten Stickstoffs den Gehalt an Amidogruppen berechnen kann. Wasserabspaltung mit stärkeren Mitteln, wie Phosphorpenoxyd, verwandelt die Amide in die entsprechenden Zyanverbindungen, also Azetamid in Methylzyanid $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$, auch Azetonitril genannt.

b) Amine

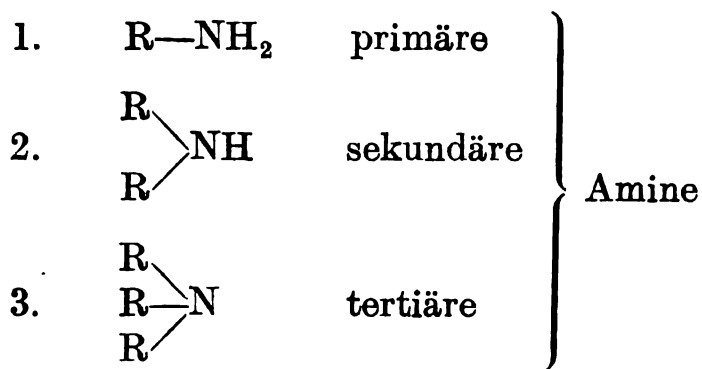
Sie leiten sich vom Ammoniak dadurch ab, daß dessen Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Alkylgruppen ersetzt sind. Ihre Benennung erfolgt entweder durch Aufzählung der Kohlenwasserstoffreste mit dem Zusatz „amin“ oder als Aminokohlenwasserstoffe, z. B.

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ $\equiv$ Propylamin oder 1-Aminopropan

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$ $=$ sek. Isopropylamin oder 2-Aminopropan



Es sind drei verschiedene Amin-Typen möglich.



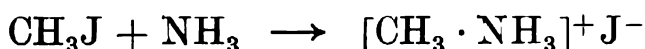
Darüber hinaus gibt es noch Verbindungen, die sich von den Ammoniumsalzen, in denen der Stickstoff fünfwertig auftritt, durch Ersatz der Wasserstoffatome durch Alkylgruppen ableiten. Es sind dies die sogenannten quartären Ammoniumverbindungen, z. B.



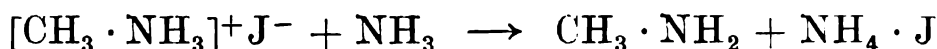
deren Charakter klar wird, wenn man sie den entsprechenden Ammoniumsalzen gegenüberstellt: $\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$. Danach handelt es sich um Ammoniumverbindungen, in denen alle Wasserstoffe durch Alkylreste ersetzt sind.

Primäre Amine, RNH_2 . Die einfachste Verbindung dieser Reihe ist das Monomethylamin. Es entsteht neben anderen Methylaminen und der Alkylammoniumverbindung, wenn man Methyljodid auf konzentriertes Ammoniak einwirken läßt.

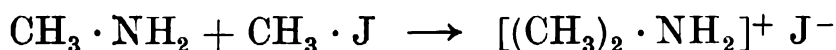
Die erste Phase besteht in der Bildung von Methylammoniumjodid nach:



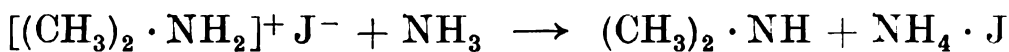
Mit einem Überschuß von Ammoniak findet Bildung von Methylamin statt:



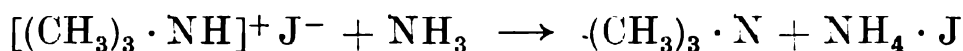
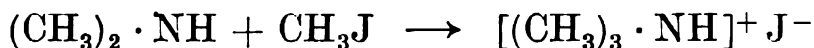
Hier hört die Reaktion jedoch nicht auf, sondern verläuft wie folgt weiter:



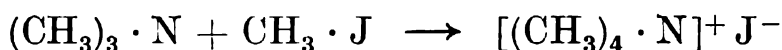
Diese Ammoniumverbindung gibt dann mit überschüssigem Ammoniak Dimethylamin, also ein sekundäres Amin:



In gleicher Weise entsteht aus diesem ein tertiäres Amin, nach:



und daraus als Endprodukt eine quartäre Ammoniumjodidverbindung:

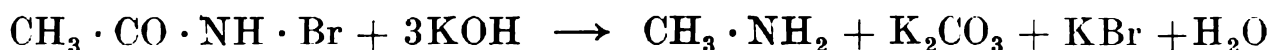


Diese nebeneinander entstehenden Verbindungen sind schwer zu trennen; man beschreitet daher zur Darstellung der einzelnen Amine in der Praxis meist andere Wege. Eine weit bessere und allgemeine Darstellungsmethode für primäre Amine ist der „*Hofmann'sche* Abbau“ von Säureamiden mit Brom.

Aus Azetamid z. B. entsteht zunächst N-Bromazetamid:

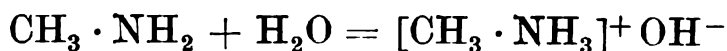


das dann unter der Wirkung von Kalilauge in Kaliumkarbonat, Kaliumbromid und Methylamin zerfällt:

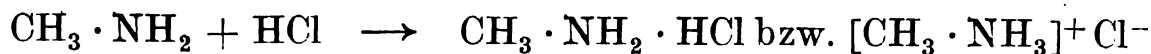


Methylamin ist ein farbloses Gas. Sein Geruch erinnert an Ammoniak. Dieser „Basengeruch“ tritt bei den höheren Gliedern mit steigendem Molekulargewicht und Siedepunkt zurück.

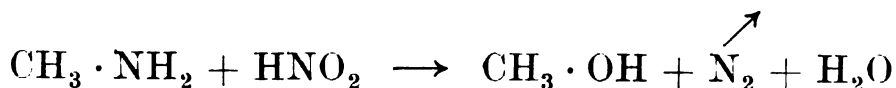
Methylamin ist auch in chemischer Beziehung dem Ammoniak ähnlich; so wird rotes Lackmuspapier blau gefärbt; die Lösungen des Gases leiten den elektrischen Strom und fällen aus den Lösungen von Metallsalzen die Hydroxyde aus. Daraus schließt man, daß Methylamin mit Wasser Methylammoniumhydroxyd gibt, das ionisiert ist zu einem Methylammoniumion und einem Hydroxylion nach:



Mit Säuren bilden die Amine ganz allgemein Salze nach:



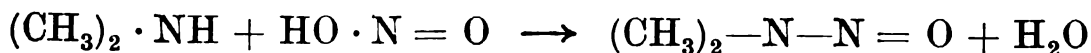
Wie die Amide, reagieren auch die Amine mit salpetriger Säure unter Bildung des entsprechenden Alkohols, gasförmigen Stickstoffs und Wasser:



Zuweilen entstehen hierbei die entsprechenden Olefine statt der Alkohole. Sekundäre und tertiäre Amine reagieren, wie gleich gezeigt wird, mit salpetriger Säure anders. Die Reaktion kann deshalb zur Identifizierung der einzelnen Amine benutzt werden.

Sekundäre Amine. Der einfachste Vertreter ist das Dimethylamin. Von den anderen mitgebildeten Aminen kann man es durch fraktionierte Kristallisation der salzsauren Salze trennen.

Dimethylamin ist dem Methylamin in seinen basischen Eigenschaften usw. ähnlich. Es unterscheidet sich jedoch von diesem durch seine Reaktion mit salpetriger Säure, die zu einem flüssigen Nitrosamin führt:

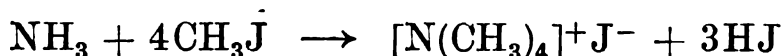


Tertiäre Amine. Der einfachste Vertreter, das Trimethylamin, ist ein Zersetzungsprodukt aus dem pflanzlichen und tierischen Stoffwechsel. Zur Trennung von den anderen Aminen dient eine Reaktion mit Äthyloxalat, das sich nur mit Trimethylamin umsetzt.

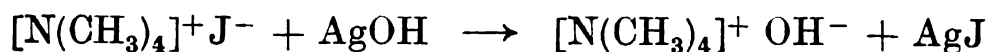
Trimethylamin ist farblos und siedet bei 3,5° C. Es hat einen unangenehmen Fischgeruch und ist in der Heringslake enthalten. Wie die

anderen Amine ist es leicht in Wasser löslich. Ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal gegenüber den anderen Aminoverbindungen ist die Bildung eines Nitrits mit salpetriger Säure.

Quartäre Ammoniumverbindungen $[\text{NR}_4]^+\text{X}^-$. Wenn Trimethylamin mit Methyljodid oder Ammoniak mit einem Überschuß von Methyljodid behandelt wird, bildet sich Tetramethylammoniumjodid:



Setzt man dieses Salz mit feuchtem Silberoxyd um, so bildet sich ein stabiles Tetramethylammoniumhydroxyd:

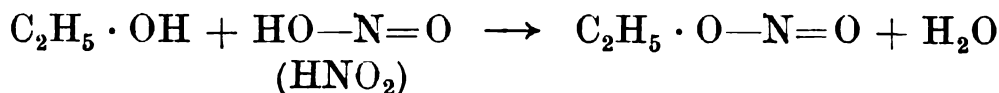


Die Tetramethylammoniumverbindungen geben beim Erhitzen wieder Trimethylamin und die Methylverbindung.

das nebenstehende Schema zeigt noch einmal die wichtigsten Reaktionen Der Amine.

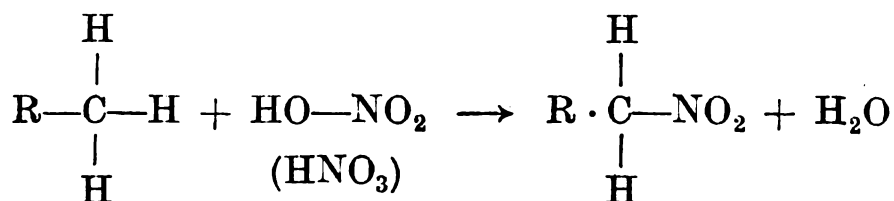
10. Alkylnitrite und Nitroparaffine

Von den Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{NO}_2$ sind zwei Reihen bekannt, die Alkylnitrite und die Nitroparaffine. Die ersteren werden durch Einwirkung eines Nitrites auf Alkohol bei Anwesenheit eines Säureüberschusses erhalten. Die entstehende freie salpetrige Säure reagiert dabei mit dem Alkohol wie jede andere Säure, d. h., es erfolgt Veresterung:



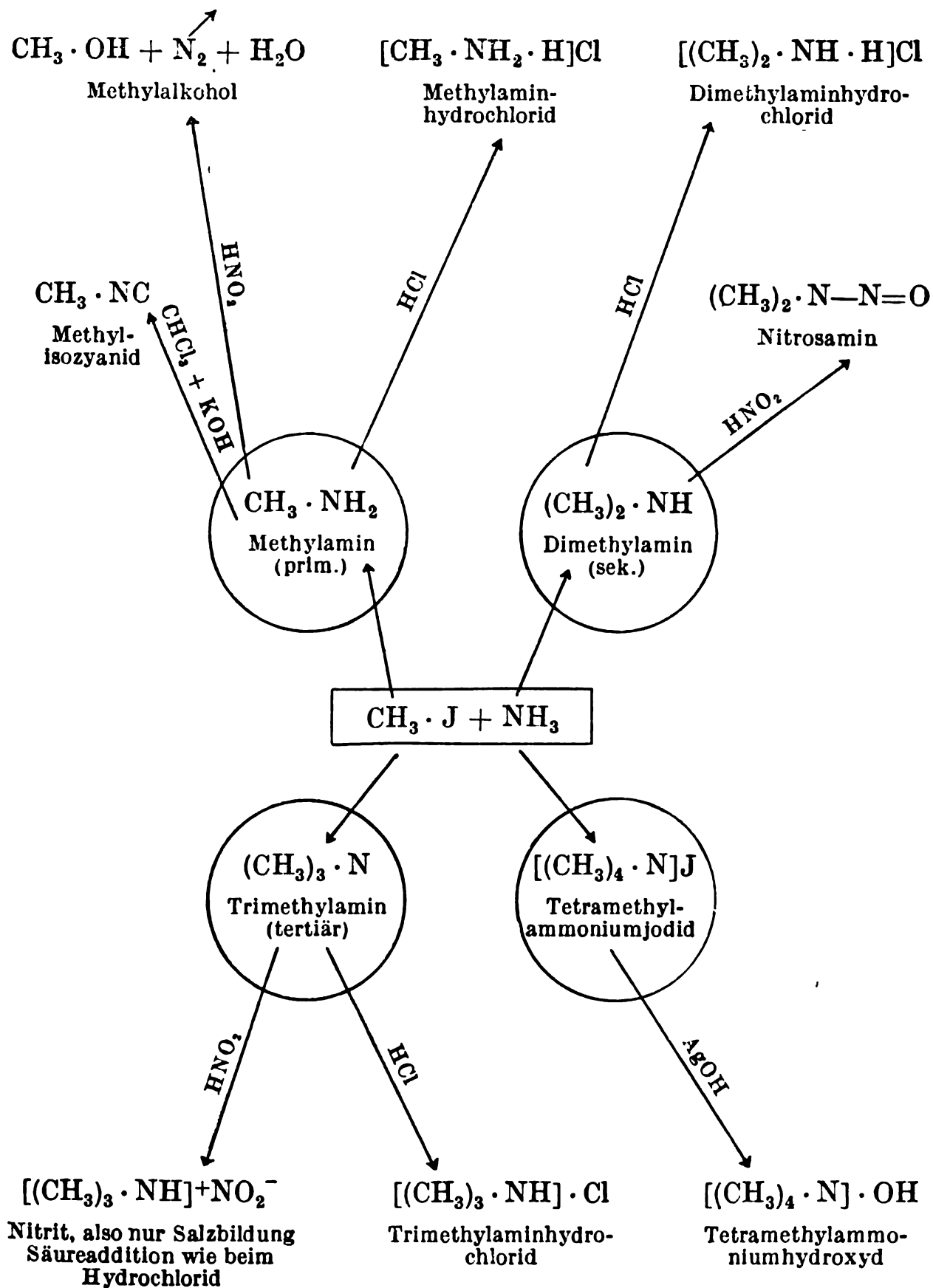
Alkylnitrite sind also Ester der salpetrigen Säure, und der Alkylrest ist über ein Sauerstoffatom mit dem Stickstoff verbunden.

Lassen wir dagegen Salpetersäure mit einem Paraffinkohlenwasserstoff reagieren, so entsteht ein Nitroparaffin:

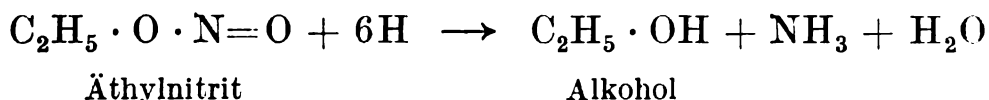


Hier ist der Alkylrest unmittelbar an das Stickstoffatom gebunden. Die

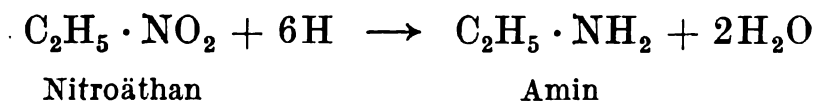
VI. Reaktionen der Amine



Strukturunterschiede zwischen Alkylnitriten und Nitroparaffinen werden bei den Reaktionen dieser Verbindungen mit Wasserstoff, also bei der Reduktion, deutlich:



bzw.



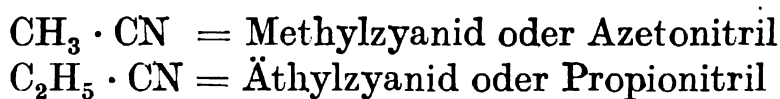
Während also die Reduktion der Nitrite zu einem Alkohol, Ammoniak und Wasser führt, werden aus Nitroparaffinen die entsprechenden primären Amine gebildet.

Die Nitroparaffine sind von geringerer Bedeutung als die Nitroverbindungen der aromatischen Reihe.

11. Zyanalkane

a) Alkylzyanide (Nitrile) $\text{R} \cdot \text{CN}$

Diese synthetisch überaus wichtigen Verbindungen sind als Ester des Zyanwasserstoffes (HCN) zu betrachten. Sie werden entweder als Zyan-substitutionsprodukte der Alkane oder als Nitrile der Säuren, in die sie bei Verseifung übergehen, bezeichnet, z. B.:



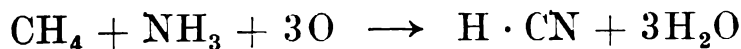
Die einfachste Verbindung dieser Gruppe ist das Nitril der Ameisensäure, Zyanwasserstoff oder Blausäure genannt. Wasserfreie Blausäure ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Geruch nach bitteren Mandeln. Sie siedet bei 26°C und erstarrt bei -15°C . In reinem Zustand ist sie längere Zeit haltbar. Allmählich zersetzt sie sich (rascher in wäßriger Lösung) unter Abscheidung brauner, amorpher Massen. Blausäure ist außerordentlich giftig, sie wirkt auf die eisenhaltigen Oxydationsfermente der Zellen, indem sie diese durch Komplexbildung unwirksam macht. Ein Atemzug reiner Blausäure tötet sofort durch Lähmung des Atemzentrums¹.

¹ Siehe hierzu den Artikel „Zyanverbindungen“ von H. Wienhaus im „Handwörterbuch der Naturwissenschaften“, Verlag von G. Fischer in Jena.

Im Pflanzenreich kommt Blausäure häufig vor, zumeist glykosidisch gebunden, z.B. im Amygdalin der bitteren Mandeln, aus dem sie bei Anwesenheit von Feuchtigkeit durch das begleitende Ferment Emulsin in Freiheit gesetzt wird.

Im Laboratorium wird Zyanwasserstoff zumeist durch Erhitzen von Kaliumeisen-(II)-zyanid oder Kaliumzyanid mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

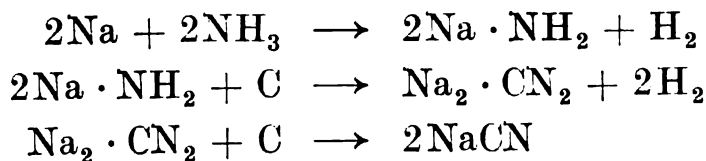
Zyanwasserstoff bildet sich, wenn Wasserstoff und Stickstoff oder Ammoniak über glühende Kohlen geleitet werden. Auf dieser Reaktion beruht auch das Vorkommen im Leuchtgas. Auch bei Umsetzung von Stickstoff mit Kohlenwasserstoffen im Hochspannungsbogen und nachfolgender rascher Abkühlung entsteht reichlich Zyanwasserstoff. Eine weitere Darstellungsmöglichkeit besteht in der Reaktion von Ammoniak mit Methan und Sauerstoff am glühenden Platinkontakt:



Technisch werden große Mengen Zyanwasserstoff aus den Stickstoffverbindungen der Melasse (Trimethylamin) durch Erhitzen auf hohe Temperaturen (1000° C) hergestellt.

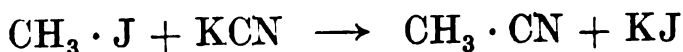
Auch die Alkalisalze sind in großem Maßstabe Erzeugnisse der chemischen Industrie. Natriumzyanid kann z.B. nach folgendem Verfahren erhalten werden:

Metallisches Natrium wird im Ammoniakstrom auf 300 ... 400° C erhitzt. Aus dem so entstandenen Natriumamid wird bei weiterem Erhitzen mit Holzkohle auf Temperaturen bis 600° C Natriumzyanamid erhalten, das sich schließlich bei etwa 800° C in Natriumzyanid verwandelt:

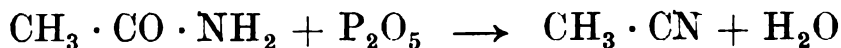


Auf die gleiche Weise wird durch Schmelzen von Kalziumzyanamid (Kalkstickstoff) Kalziumzyanid erhalten.

Als typisch für die Nitrile kann das zweite Glied der Reihe, das Azetonitril, gelten. Es bildet sich beim Erhitzen von Methyljodid mit Kaliumzyanid in alkoholischer Lösung:



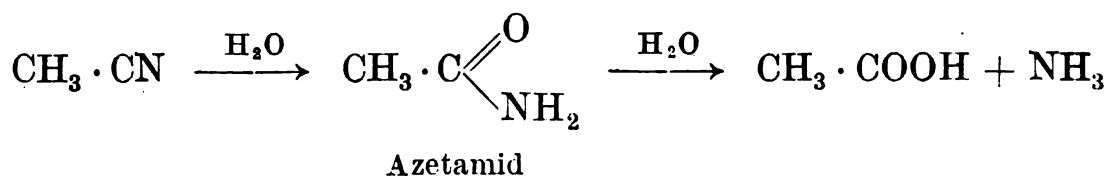
Auch bei Einwirkung stark wasserentziehender Mittel, wie Phosphor-pentoxyd oder Thionylchlorid, auf Azetamid wird Azetonitril erhalten:



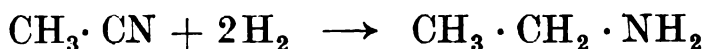
Diese Bildungsweise wird in der Praxis zur Darstellung vielerlei Nitrile angewandt.

Azetonitril ist eine farblose Flüssigkeit mit einem nicht unangenehmen, ätherischen Geruch. Es ist nicht besonders giftig, siedet bei 82° C und ist mit Wasser mischbar.

Azetonitril wie auch die höheren Glieder der Reihe sind sehr reaktionsfähig. Sie werden durch Einwirkung von Säuren und Alkalien oder überhitztem Wasserdampf in Säuren der gleichen Kohlenstoffzahl und Ammoniak übergeführt („Verseifung!“):



Durch Addition von Wasserstoff über Nickel oder Kupfer bei 180...200° C entstehen primäre Amine der gleichen Kohlenstoffzahl:

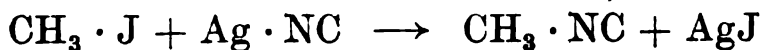


Diese Reaktion ist präparativ wichtig, da sie es ermöglicht, von Nitrilen zu Aminen zu gelangen, die um ein Kohlenstoffatom reicher sind als die Ausgangsprodukte (Alkohole und ihre Halide). Ganz allgemein beruht die besondere synthetische Bedeutung der Zyanverbindung darauf, daß es mit ihrer Hilfe leicht gelingt, Kohlenstoffketten zu verlängern.

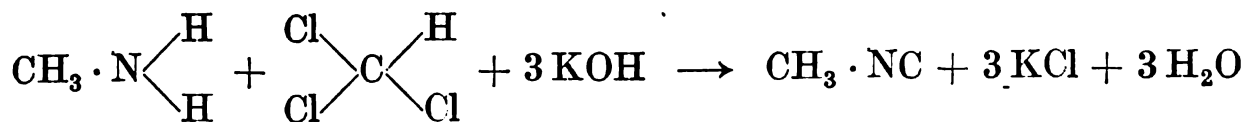
b) Isozyanide (Isonitrile)

Diese, auch Karbylamine genannten Verbindungen sind die Isomeren der Nitrile und haben die allgemeine Formel $\text{R} \cdot \text{NC}$. Der Alkylrest hat also im Gegensatz zu den Nitrilen seinen Sitz am Stickstoffatom der Zyangruppe.

Methylisozyanid bildet sich beim Erhitzen von Methyljodid mit Silberzyanid:



Auch bei Einwirkung von Chloroform und Alkali auf primäre Amine werden Karbylamine erhalten:

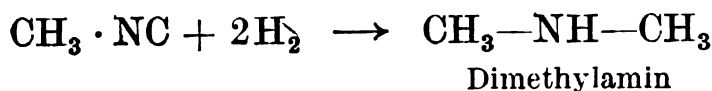


Wegen des bereits in Spuren deutlich wahrnehmbaren Geruchs der Karbylamine dient diese Reaktion häufig zur Erkennung primärer Amine. Methylisozyanid ist eine farblose Flüssigkeit mit einem unerträglichen Geruch. Es ist sehr giftig und bei 15° C im Verhältnis 1:10 in Wasser löslich.

Bei der sauren Hydrolyse entstehen Methylamin und Ameisensäure:

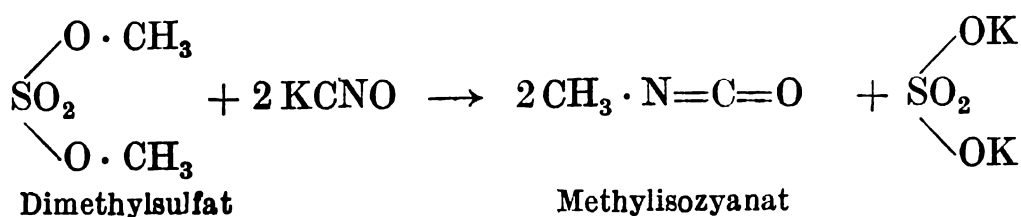


Starke Reduktionsmittel führen bis zum sekundären Amin:

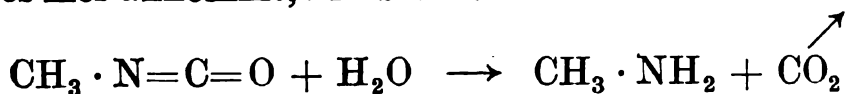


c) Isozyanate

Ester der Zyansäure $\text{R—O—C}\equiv\text{N}$ sind nicht bekannt. Dagegen kommt den Estern der Isozyansäure R—N=C=O synthetische Bedeutung zu. Die Isozyansäureester sind durch Umsetzung von Dialkylsulfaten mit Kaliumzyanat erhältlich:



Die Konstitution der Verbindung wird durch ihre Hydrolyse bewiesen, die Methylamin gibt und damit die Stellung des Stickstoffs in der Molekel, auf die es hier ankommt, klarstellt:



Eine weitere Gruppe hierher gehörender Verbindungen sind die Thiozyanate R—S—CN , die sich von der Thiozyansäure H—SCN ableiten, sowie die Isothiozyanate R—N=C=S , die als Derivate der Isothiozyansäure H—N=C=S anzusehen sind. Jedoch bieten diese Körper wenig Besonderheiten.

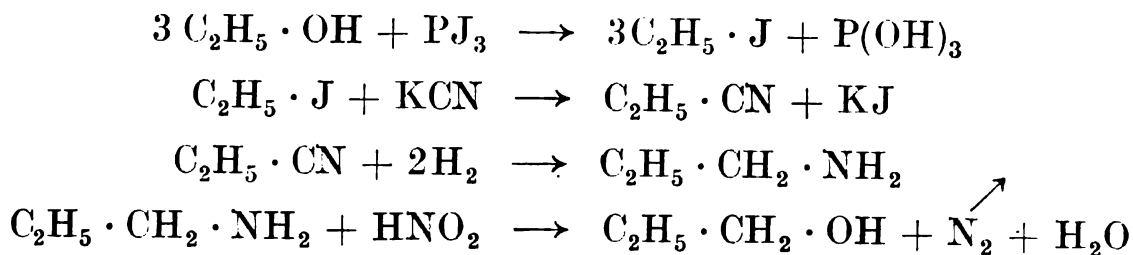
d) Der Gebrauch von Stickstoffverbindungen zu allgemeinen Synthesen

Die Amide, Amine und Zyanide bieten synthetisch zahlreiche Möglichkeiten. So gelingt es mit ihrer Hilfe leicht, Kohlenwasserstoffreste einer Verbindung um ein Kohlenstoffatom zu erweitern oder auch abzubauen. Besonders, wenn es sich dabei um sonst schwer zugängliche Teile der Molekel handelt (etwa Seitenketten), stellt der Weg über die Stickstoffverbindungen eine wertvolle synthetische Methode dar.

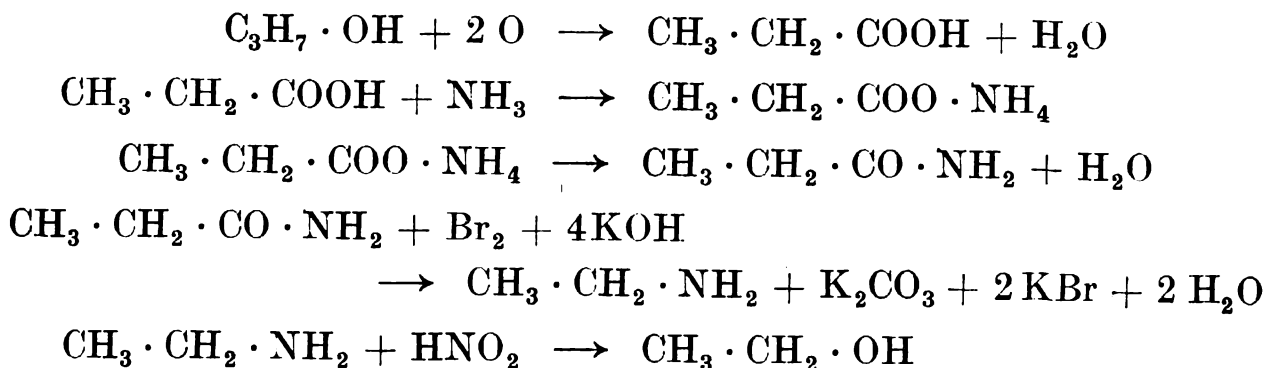
Es sollen deshalb die Reaktionen der Stickstoffverbindungen noch einmal von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet werden.

Will man z. B. von einem niedrigeren Alkohol zu einem höheren gelangen, so gibt es folgende synthetische Möglichkeiten:

Es wird zuerst die OH-Gruppe durch Halogen ersetzt, die Verbindung dann in das Zyanid übergeführt, dieses zum Amin reduziert und letzteres mit salpetriger Säure zur Umsetzung gebracht, wodurch wieder ein Alkohol, nun aber mit einem Kohlenstoffatom mehr, erhalten wird:



Um einen höheren Alkohol in einen niedrigeren zu verwandeln, wird er oxydiert, die entstehende Säure in das Amid übergeführt und dieses durch die *Hofmannsche* Abbaureaktion in das Amin umgewandelt, aus dem dann durch Einwirkung von salpetriger Säure der Alkohol entsteht:



Das nachfolgende Schema zeigt noch einmal, vom Äthylalkohol ausgehend, die beschriebenen Reaktionen der Stickstoffverbindungen.

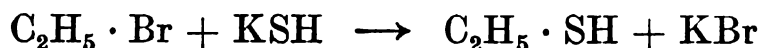
12. Alkylverbindungen des Schwefels

Wie die Stellung des Sauerstoffs zum Schwefel im periodischen System der Elemente erwarten läßt, zeigen beide Elemente auch in organischen Verbindungen eine gewisse Ähnlichkeit. So vermag der Schwefel in einigen Verbindungen die Rolle des Sauerstoffs zu übernehmen. Hier sind besonders zwei Verbindungstypen von Bedeutung:

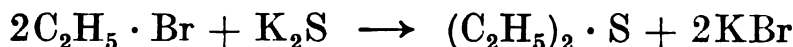
1. die Thioalkohole oder Merkaptane $R-SH$

2. die Thioäther $R-S-R$

Sie sind als Alkohole bzw. Äther aufzufassen, in denen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Beide Verbindungsarten sind durch einen schon in Spuren merklichen Geruch ausgezeichnet; die niederen Merkaptane gehören zu den übelst riechenden Verbindungen der organischen Chemie. Die Merkaptane sind leicht darstellbar nach:



Auch die Thioäther können leicht in folgender Weise dargestellt werden:

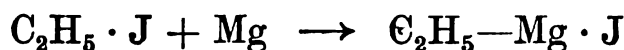


oder durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Äther.

13. Alkylmagnesiumverbindungen

Die Alkylmagnesiumverbindungen sind durch ganz besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet. Sie werden bevorzugt dann zu Synthesen verwandt, wenn es auf einheitliche Produkte ankommt¹. Die allgemeine Formel dieser *Grignardschen* Verbindungen ist $R-Mg-Hal$, sie sind mit Äther zu Komplexen vereinigt.

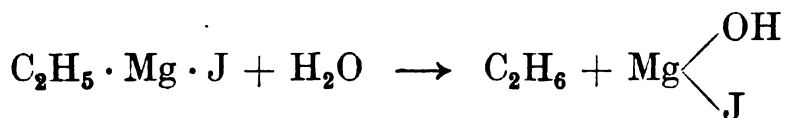
Bildung von Alkylmagnesiumverbindungen erfolgt durch Einwirkung absolut trockener, ätherischer Lösungen von Alkylhaliden auf Magnesiumspäne nach:



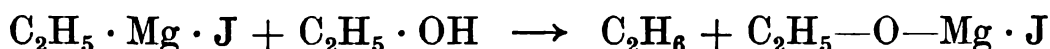
Kleine Mengen elementaren Jods beschleunigen die Umsetzung.

¹ Entdeckt hat die Verbindungen *Barbier*. Seinem Schüler *Grignard* verdanken wir die Anwendungsmöglichkeiten. Daher Nobelpreis (zusammen mit *Sabatier*).

Reaktionen der Alkylmagnesiumverbindungen. Mit Wasser geben die Alkylmagnesiumverbindungen Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe:



Mit Alkohol, der ja auch als ein alkylsubstituiertes Wasser aufgefaßt werden kann, und sonstigen Verbindungen, die „aktiven Wasserstoff“ enthalten (Amine, Amide, Säuren), entstehen gleichfalls Kohlenwasserstoffe:



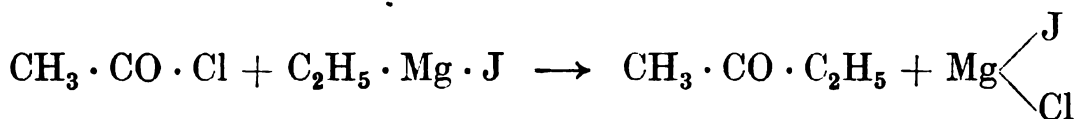
Die hierbei entstehende Verbindung (halb Alkoholat, halb Salz) kann man mit einem Alkylhalid zu einem Äther umsetzen:



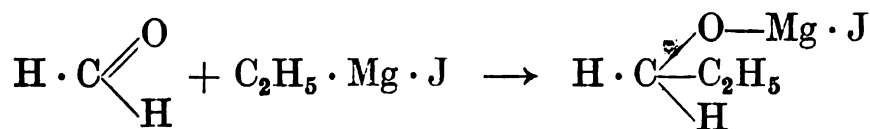
Synthesen. Mit Alkylhaliden geben die *Grignardschen* Verbindungen höhere Kohlenwasserstoffe:



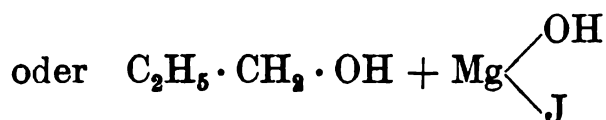
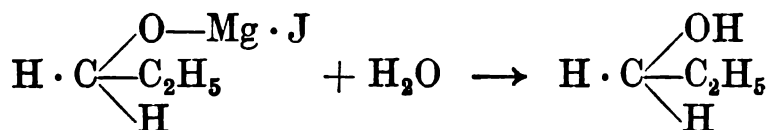
Mit Säurechloriden erhält man Ketone:



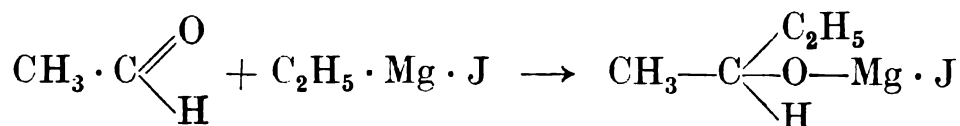
Umsetzungen *Grignardscher* Verbindungen mit Aldehyden und Ketonen ergeben Alkohole: Mit Formaldehyd =H—CHO werden immer primäre Alkohole erhalten, da hier als Einzelfall das Kohlenstoffatom der funktionellen Gruppe mit zwei Wasserstoffatomen verbunden ist:



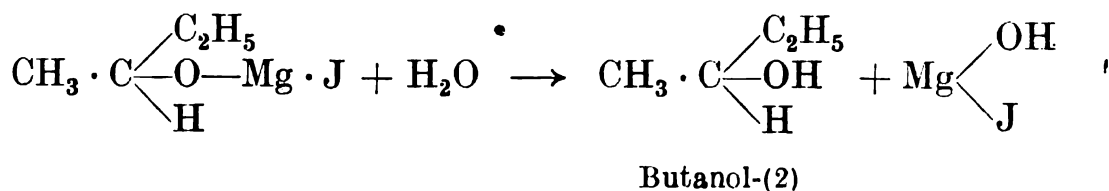
Die zunächst gebildete Additionsverbindung wird von Wasser zum basischen Magnesiumsalz und Alkohol aufgespalten:



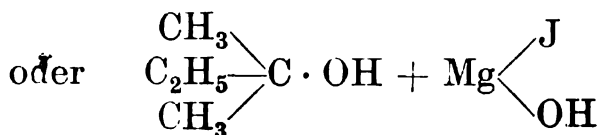
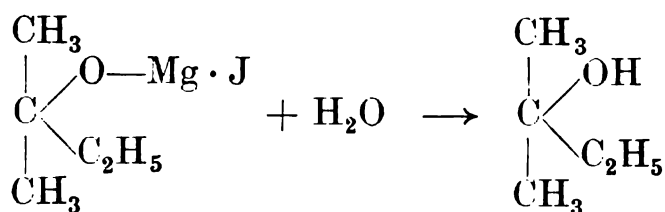
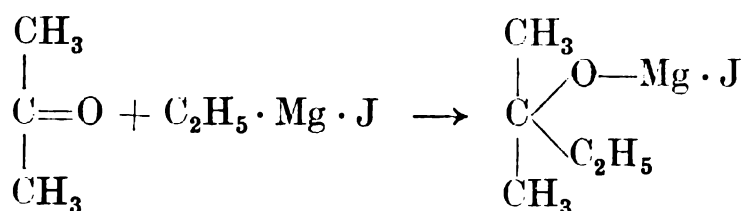
Alle anderen Aldehyde geben sekundäre Alkohole, da hier die Gruppierung RCHO vorliegt, z. B.:



das dann mit Wasser den Alkohol gibt:

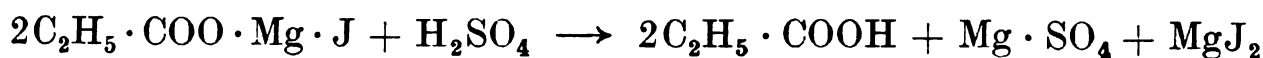
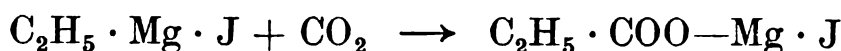


Ketone geben mit Alkylmagnesiumhaliden wegen der bereits vorliegenden >C=O -Gruppierung tertiäre Alkohole (während bei Reduktion der Ketone sekundäre Alkohole gebildet werden):



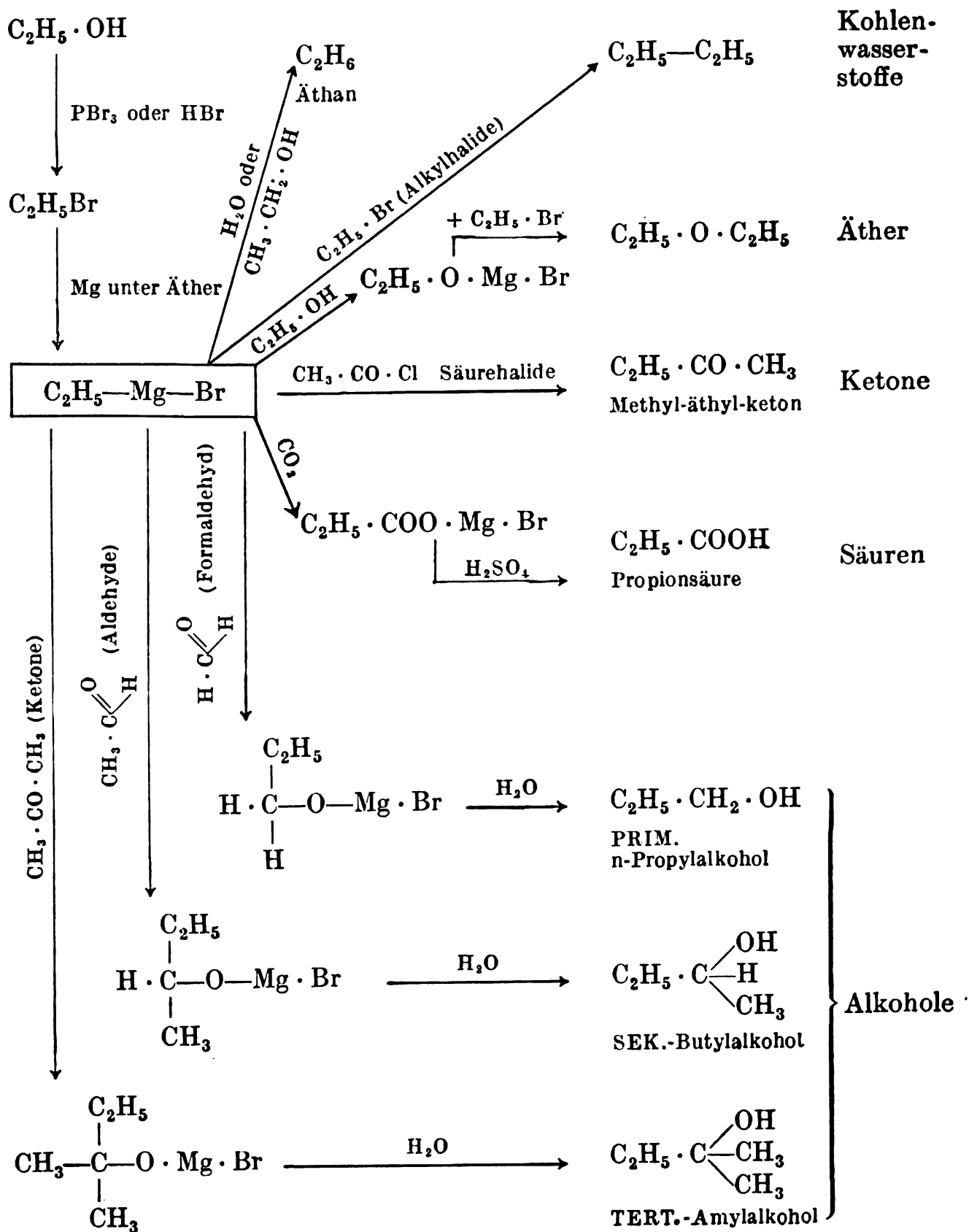
tertiärer Amylalkohol

Einwirkung von CO_2 auf Alkylmagnesiumhalide unter geeigneten Reaktionsbedingungen und nachfolgende Zerlegung der Magnesiumsalze führt zu Karbonsäuren:



Propionsäure

VIII. Grignardsche Reaktionen



Auch die Alkylverbindungen des Zinks sind sehr reaktionsfähig, jedoch nicht so leicht in Äther herzustellen wie die des Magnesiums. Das schon längst vor den Grignardschen Verbindungen bekannte Zinkdimethyl $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ ist eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft von selbst entzündet.

Eine Bleialkylverbindung, das ebenfalls flüssige Bleitetraäthyl $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, war als „Antiklopffmittel“ in der Brennstofftechnik in Gebrauch (Bleibenzin). Seinen Zweck erfüllt schon ein Zusatz von Benzol-Kohlenwasserstoffen.

Die wichtigsten *Grignardschen* Reaktionen zeigt das vorhergehende Schema.

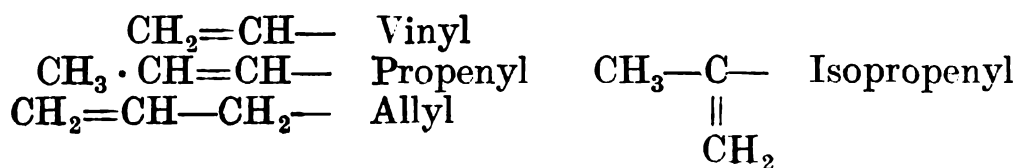
14. Olefine (Alkene) C_nH_{2n}

Die Olefine sind Kohlenwasserstoffe, die zwei Wasserstoffatome weniger als die zugehörigen Alkane enthalten. Ihre Formeln sind durch das Strukturelement >C=C< gekennzeichnet. Die Olefine sind ungesättigt, d. h., sie neigen zu Additionen unter Auflösung der Doppelbindung (Äthylenbindung). In ihren systematischen Namen ist die Endung „an“ durch „en“ ersetzt. Die Lage der doppelten Bindung bezeichnet man durch die Ziffer des ersten in der normalen Kette enthaltenen Kohlenstoffatoms, das an der doppelten Bindung beteiligt ist. Von früher her werden die niederen Glieder der Reihe noch oft mit Namen bezeichnet, die auf „ylen“ enden. Einige Vertreter der homologen Reihe der Olefine mit ihren Siedepunkten sind:

Äthen	(Äthylen)	C_2H_4	Kp	-103°C
Propen	(Propylen)	C_3H_6	Kp	-48°C
Buten	(Butylen)	C_4H_8	Kp	$-6,7^\circ\text{C}$
Penten	(Amylen)	C_5H_{10}	Kp	$+32,5^\circ\text{C}$
Decen	(Decylen)	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	Kp	$+172^\circ\text{C}$

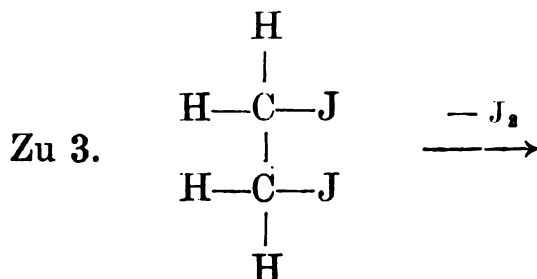
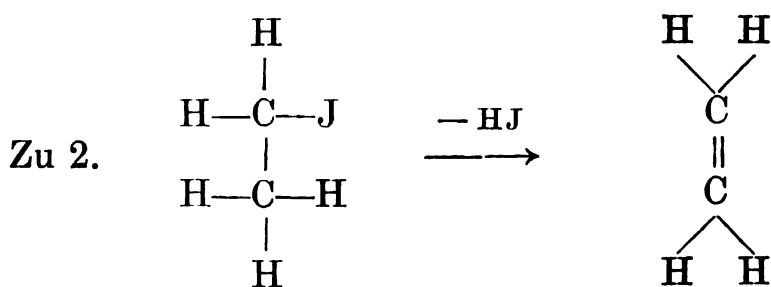
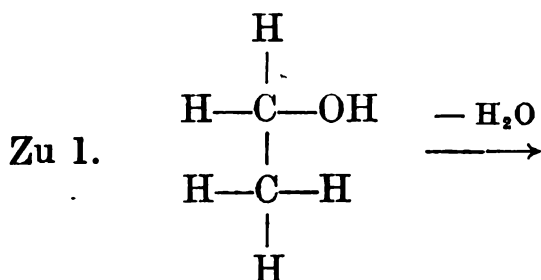
Wie bei den Paraffinen steigen auch hier die Siedepunkte mit den Molekulargewichten.

Die einfachsten einwertigen Radikale heißen:



Allgemeine Verfahren zur Darstellung der Olefine sind:

1. Abspaltung von Wasser aus gesättigten Alkoholen durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln oder durch Überleiten über Katalysatoren, wie Aluminiumoxyd (Dehydratisierung). Dabei reagieren sekundäre Alkohole im allgemeinen leichter als primäre, tertiäre Alkohole häufig schon ohne besondere Zusätze.
2. Abspaltung von Halogenwasserstoff aus gesättigten Haliden, wobei sich die Jodide durch besondere Reaktionsfähigkeit auszeichnen. Bei primären Alkylhaliden entstehen oft Äther als Nebenprodukte, während sekundäre und tertiäre Halide ausschließlich Alkene liefern.
3. Ablösung benachbarter Halogenatome aus Dihaliden mittels metallischen Zinks.



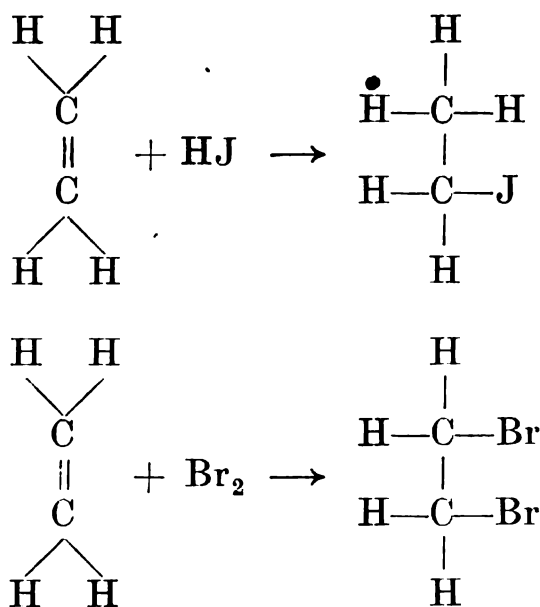
Der einfachste Vertreter der Reihe der Olefine, das Äthylen, ist ein farbloses Gas von schwachem Geruch. Es siedet bei $-102,7^\circ\text{C}$ und verfestigt sich bei -169°C ; in Wasser ist es wenig löslich. Das Gas brennt mit leuchtender Flamme; im Leuchtgas ist es bis zu 5% enthalten. Mischungen mit Luft sind explosiv.

Im Laboratorium stellt man es gewöhnlich durch Erhitzen molarer Mengen Äthylalkohol und Schwefelsäure zweckmäßig mit Sand und unter Zusatz von Aluminiumsulfat als Katalysator dar. Dabei entsteht zunächst Äthylschwefelsäure, die beim Erhitzen in Äthylen und Schwefelsäure gespalten wird (s. Seite 18).

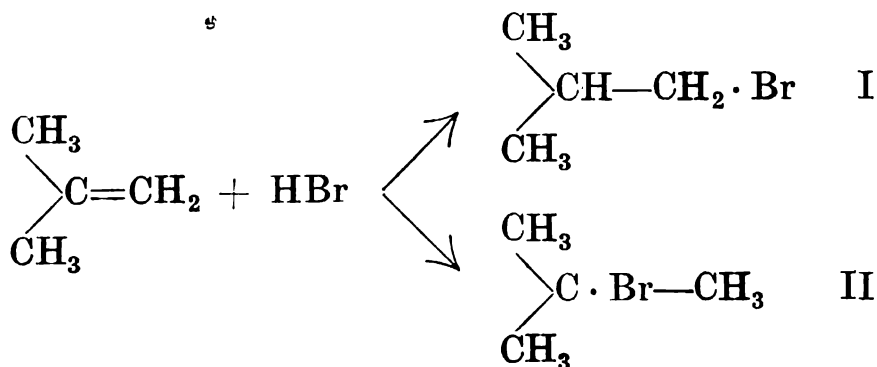
Auch beim Überleiten von Äthylalkoholdampf über Tonerde oder Aluminiumphosphat bei 300...400° C wird Äthylen erhalten.

In der Technik wird es auch aus Kokereiabgasen sowie aus den bei der Crackdestillation anfallenden Gasen gewonnen.

Das chemische Verhalten der Olefine wird in erster Linie durch ihr Additionsvermögen bestimmt. So vermag Äthylen leicht Halogenwasserstoff und Halogen zu addieren:

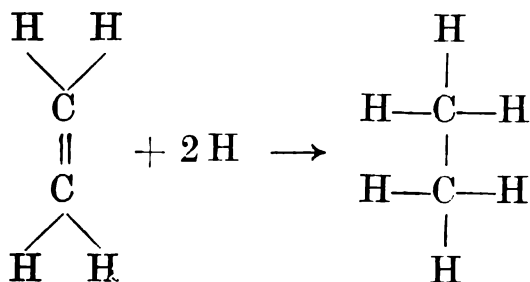


Geht die Äthylenbindung von einem tertiären Kohlenstoffatom aus, so wird von den beiden Möglichkeiten der Anlagerung von Halogenwasserstoff zumeist diejenige bevorzugt, bei der das Halogen an das wasserstoffärmere Kohlenstoffatom tritt, (II) z. B.:



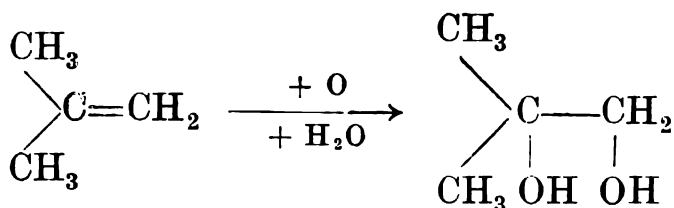
Die Bildung des in Wasser unlöslichen, öligen Äthylenchlorids („Öl der holländischen Chemiker“) beim Zusammentreffen der Gase Chlor und Äthylen führte dazu, dieses als ölbildendes Gas und die ganze Reihe als Olefine zu bezeichnen.

Auch direkte Anlagerung von Wasserstoff ist bei Anwesenheit eines Katalysators wie feinverteiltem Nickel, Palladium oder Platin möglich:

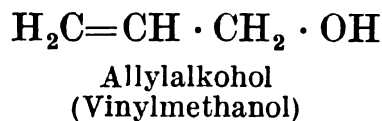
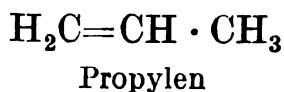


Auf einer derartigen Sättigung mit Wasserstoff oder „katalytischen Hydrierung“ beruht die sogenannte Fetthärtung, die bei den Fetten besprochen wird.

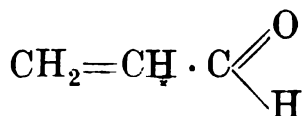
Von Oxydationsmitteln werden die Olefine leicht angegriffen. Als erste Oxydationsprodukte lassen sich häufig zweiwertige Alkohole isolieren, die durch Addition von zwei Oxygruppen entstanden sind:



Von den Derivaten der Olefine mit funktionellen Gruppen sollen nur einige ausgewählte Vertreter besprochen werden. Der einfachste ungesättigte Alkohol ist der Vinylalkohol $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$. Indessen lagert sich dieser nach seiner Bildung sofort in Azetaldehyd um. Stabiler sind seine Äther und Ester. Sein Radikal $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (Vinyl) kommt in mehreren Naturstoffen vor. Beständig ist das nächste Glied der homologen Reihe, der Allylalkohol. Er leitet sich von Propylen ab:



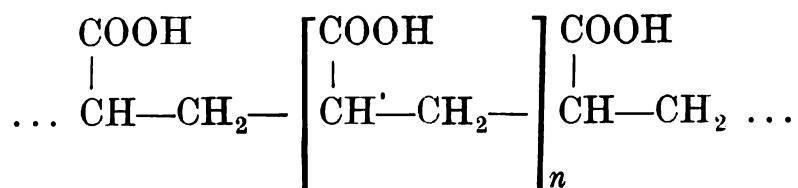
Als primärer Alkohol läßt er sich zu einem Aldehyd



und zu einer Säure $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ oxydieren. Der Aldehyd heißt Akrolein und die Säure Akrylsäure.

Die Vinylgruppe verleiht ihnen die Fähigkeit, sich leicht zu polymerisieren, worauf die Darstellung wichtiger neuer Kunststoffe beruht (Polyvinylchlorid heißt Igelit).

Akrylsäure ist eine stechend riechende Flüssigkeit, die mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist. Den Aufbau der glasartigen Polyakrylsäuren kann man sich in folgender Weise erklären:



Durch gemeinsame Polymerisation von Akrylsäurenitril $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ mit Butadien $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ entstehen kautschukähnliche Verbindungen mit besonderen Eigenschaften.

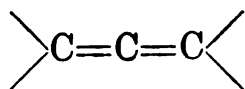
Zwei weitere Allylverbindungen von allgemeinem Interesse sind Allylsulfid und Allylisothiozyanat:

Allylsulfid $\text{C}_3\text{H}_5-\text{S}-\text{C}_3\text{H}_5$ bewirkt den Geruch und Geschmack der Zwiebel und des Knoblauchs. Es kann synthetisch aus Allyljodid und Kaliumsulfid hergestellt werden.

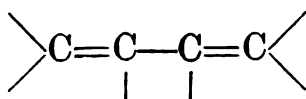
Allylisothiozyanat oder Senföl, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}=\text{C}=\text{S}$ kommt nicht frei, sondern, an eine Zuckerart gebunden, im Senfsamen vor. Wenn dieser zerkleinert und angefeuchtet wird, erfolgt Zersetzung durch das Enzym Myrosin, und das durchdringend riechende Öl wird frei.

Bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit mehreren Doppelbindungen in der Molekel müssen drei Typen unterschieden werden:

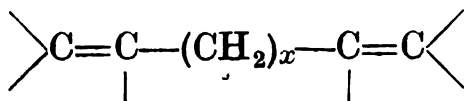
1. Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen:



2. Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen:



3. Verbindungen mit isolierten Doppelbindungen:



Lage und Anzahl der Doppelbindungen werden, wie im Falle des Butadiens $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, in folgender Weise bezeichnet:

Zugrunde gelegt wird der Genfer Name des Grenzkohlenwasserstoffs mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen, also hier Butan. Der einfach ungesättigte Kohlenwasserstoff heißt Buten und der zweifach ungesättigte folgerichtig Butadien.

In längeren Kohlenstoffketten bezeichnet man die Lage der Doppelbindungen durch eingeklammerte Zahlen, z. B.:

Butadien-(1.2)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	(Kumulation)
Butadien-(1.3)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	(Konjugation)
1.4-Dibrombuten-(2)	$\text{Br} \cdot \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$	

Zahlreiche chemisch und technisch wichtige Verbindungen, auch Naturstoffe gehören in diese Reihe.

15. Azetylen-Kohlenwasserstoffe (Alkine)

Diese Kohlenwasserstoffe kennzeichnet man durch Formeln mit dreifacher Bindung zweier benachbarter Kohlenstoffatome. Dies bedeutet, daß jedes dieser Kohlenstoffatome zwei einwertige Atome oder Atomgruppen oder ein zweiwertiges Atom anzulagern vermag. Der ungesättigte Zustand ist also stärker als der der Olefine.

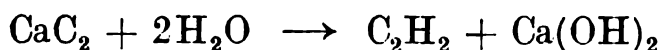
Ihr einfachster Vertreter ist das Azetylen $\text{H} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{H}$.

Den Genfer Namen liegen auch hier die der Grenzkohlenwasserstoffe zugrunde; sie endigen auf „in“ anstelle von „an“.

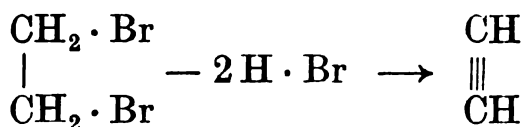
Einige Vertreter der Reihe zeigt die folgende Tabelle:

		F[°C]	Kp[°C]
Azetylen	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	— 81,8	— 83,6
Allylen	$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$	— 104,7	— 27,5
Butin-(1)	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$	— 137	+ 18,5
Pentin-(1)	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$	— 95	40
Hexin-(1)	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$	— 124	71,4
Heptin-(1)	$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$	— 81	100
Oktin-(1)	$\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$	— 79	127

Azetylen wird durch Einwirkung von Wasser auf Kalziumkarbid erhalten:

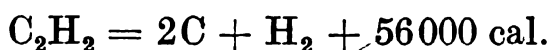


Weitere Darstellungsmöglichkeiten bestehen in der Abspaltung von 2 Molekeln Halogenwasserstoff aus 1.2-Dihalogenäthanen durch Erhitzen mit Natriumamid auf 130...160° C, z.B.:



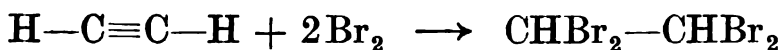
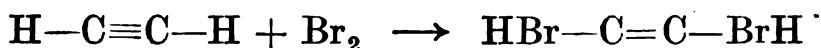
Azetylen ist ein farbloses Gas, das gewöhnlich unangenehm nach Zwiebeln (von den Schwefel- und Phosphorverbindungen der Karbide), nach Reinigung aber ätherisch riecht. Es läßt sich leicht verflüssigen; jedoch muß es zur sicheren Aufbewahrung in Stahlflaschen unter Druck in Azeton gelöst und die Lösung von Kieselgur aufgesaugt werden.

Azetylen ist eine stark endotherme Verbindung, zersetzt sich leicht und ist sehr reaktionsfähig. Die Explosionskraft des Azetylens wird ausschließlich durch die große frei werdende Wärmemenge, welche allein die Volumenänderung hervorruft, bedingt:

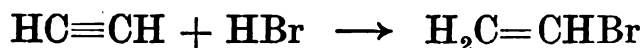


Azetylen verbrennt mit rußender Flamme, im Gebläse mit Sauerstoff oder Luft aber völlig mit intensiv weißem Licht und mit einer Hitze, die Eisen zum Schmelzen bringt, so daß es zum Schweißen und Schneiden verwendet wird.

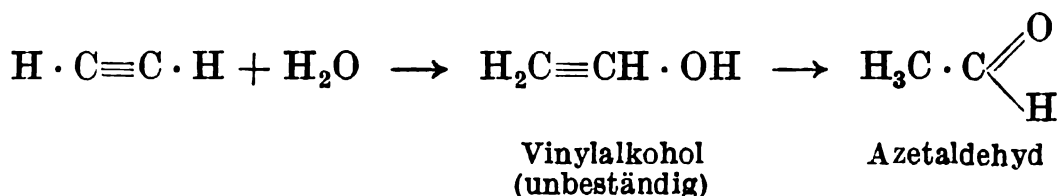
Wenn Azetylen in Bromwasser geleitet wird, bildet sich Azetylendibromid, in unverdünntem Brom dagegen ein Tetrabromid:



Bromwasserstoff lagert sich an zu Vinylbromid:



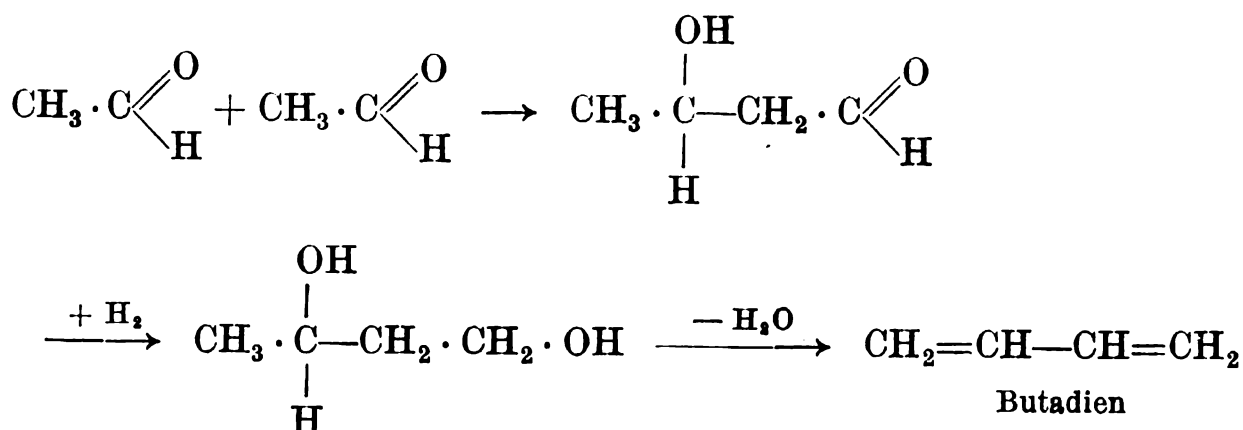
Eine technisch bedeutsame Reaktion ist die Anlagerung von Wasser an Azetylen in Gegenwart von Quecksilbersalzen (s. S. 15):



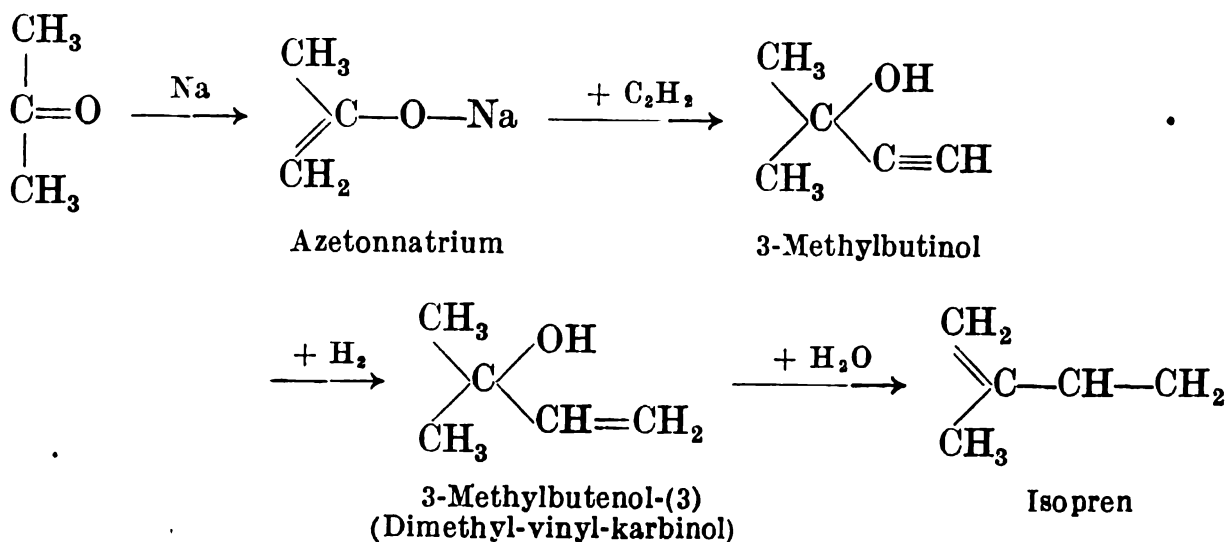
Azetylen vereinigt sich auch mit anderen Agenzien wie HCl, HCN,

Aminen, Fettsäureestern, Alkoholen usw. zu Vinylverbindungen, die sich durch die Fähigkeit zur Polymerisation auszeichnen. Verschiedene dieser Hochpolymeren sind wichtige Kunststoffe, z.B. Vinylite oder Igelite aus Vinylchlorid, Trolitul aus Styrol, Plexiglas aus Methakrylsäureestern.

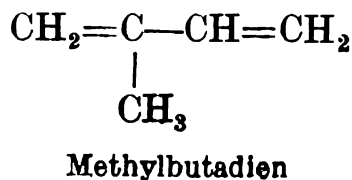
Auch zur Synthese des künstlichen Kautschuks, des Buna, geht man von Azetylen aus. Der Weg geht über Azetaldehyd und Aldol nach folgenden Formeln zum Butadien:



Erwähnenswert ist noch die Synthese von *Merling*, die vom Azeton und Azetylen ausgeht und zum Isopren, dem Baustein des natürlichen Kautschuks, führt:



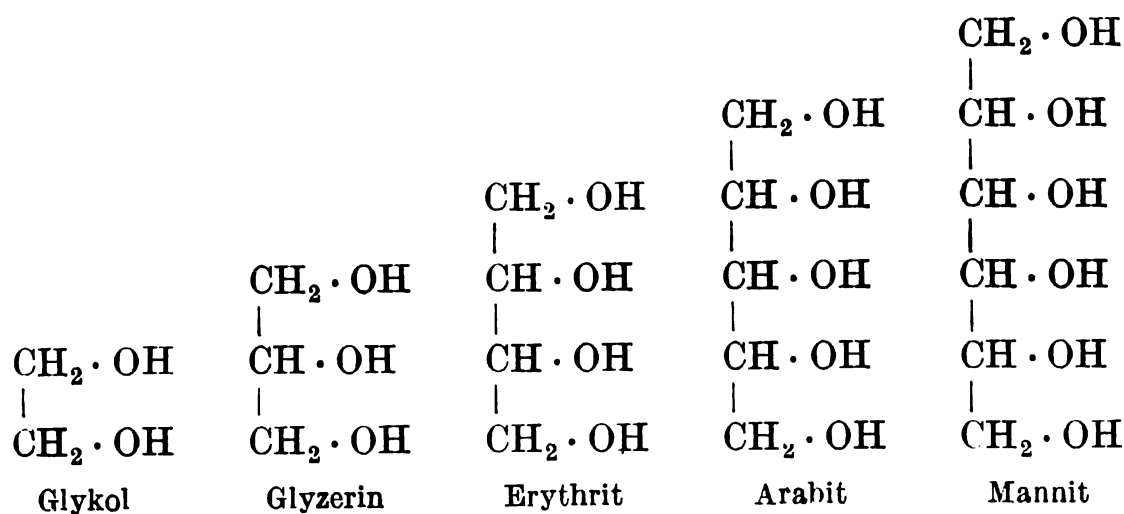
anders geschrieben:



16. Mehrwertige Alkohole

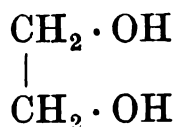
In ihnen haben die alkoholischen Gruppen (Hydroxyle) ihren Sitz an verschiedenen Kohlenstoffatomen. Verbindungen mit mehreren Hydroxylgruppen an *einem* Kohlenstoffatom sind mit wenigen Ausnahmen unbeständig. Will man sie isolieren, so erhält man die um eine Molekel Wasser ärmeren Aldehyde oder Karbonsäuren. Lediglich einige Derivate, wie die Aldehyddiazetate $R \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$, Azetale $R \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ und Orthokohlensäureester $C(OR)_4$, sind beständig.

Für die Besprechung der mehrwertigen Alkohole sollen folgende als typisch für die verschiedenen Wertigkeitsstufen herangezogen werden:



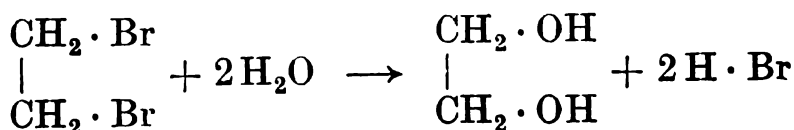
a) Zweiwertige Alkohole (Glykole)

Die einfachste Verbindung dieser Gruppe ist das Glykol:



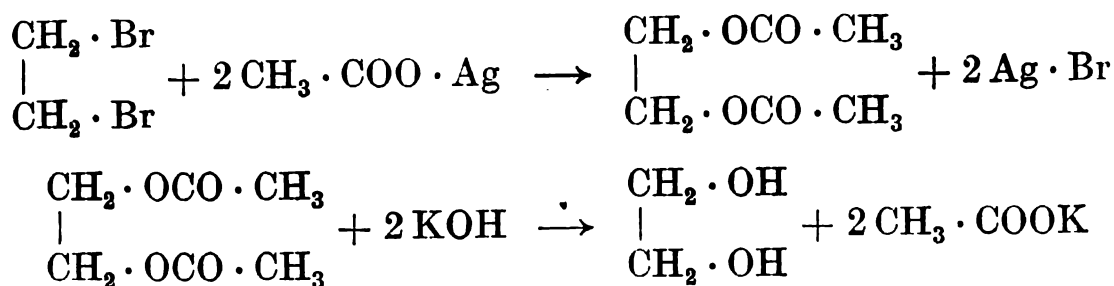
Glykol oder Äthandiol-(1.2)

Es kann durch Einwirkung von Wasser und Bleidioxyd oder Sodalösung auf 1.2-Dibrompropan dargestellt werden:



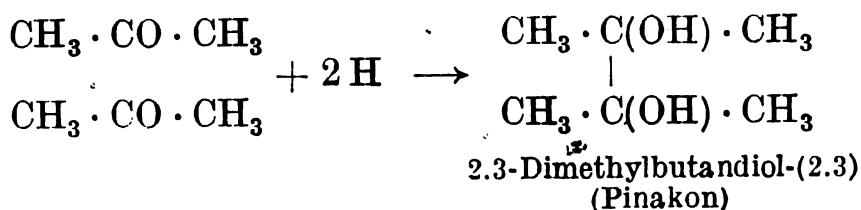
Der Austausch der Halogenatome gegen die Oxygruppen wird jedoch

besser durch Umsetzung mit Silber- oder Alkaliazetaten und nachfolgende Verseifung der entstandenen Diazetate ausgeführt:



Glykole mit 2 benachbarten Hydroxylen lassen sich auch durch Oxydation der entsprechenden Alkene mit kalter verdünnter Kaliumpermanganatlösung gewinnen. Dies ist die erste Stufe des oxydativen Abbaues, der in der Strukturaufklärung der Naturstoffe, z. B. der Terpene, eine entscheidende Rolle gespielt hat (Haynersche Oxydationsregel). Glykol entsteht auf diese Weise aus Äthen.

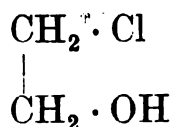
Bei der milden Reduktion des Azetons entsteht als Nebenprodukt, bei Verwendung von Magnesiumamalgam jedoch als Hauptprodukt ein ditertiäres Glykol, das in schönen Tafeln kristallisiert und darum Pinakon heißt:



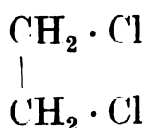
Der Name Pinakone ist ein Begriff für die entsprechenden Glykole auch aus anderen Ketonen geworden.

Glykol ist eine farblose, sirupartige Flüssigkeit von süßem Geschmack. Es schmilzt bei -12°C und siedet bei 197°C ; es ist schwerer als Wasser ($D 1,117 \text{g/cm}^3$ bei 0°C). Mit Säuren setzt es sich unter Bildung von Estern um, wobei eine oder beide Oxygruppen reagieren können.

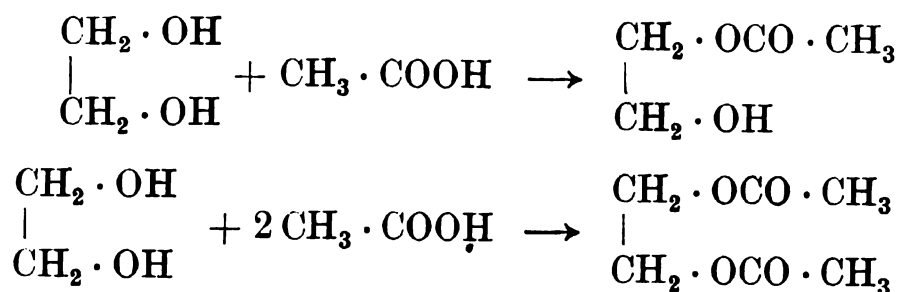
So gibt die Reaktion mit Chlorwasserstoff zuerst Glykolchlorhydrin (giftig!):



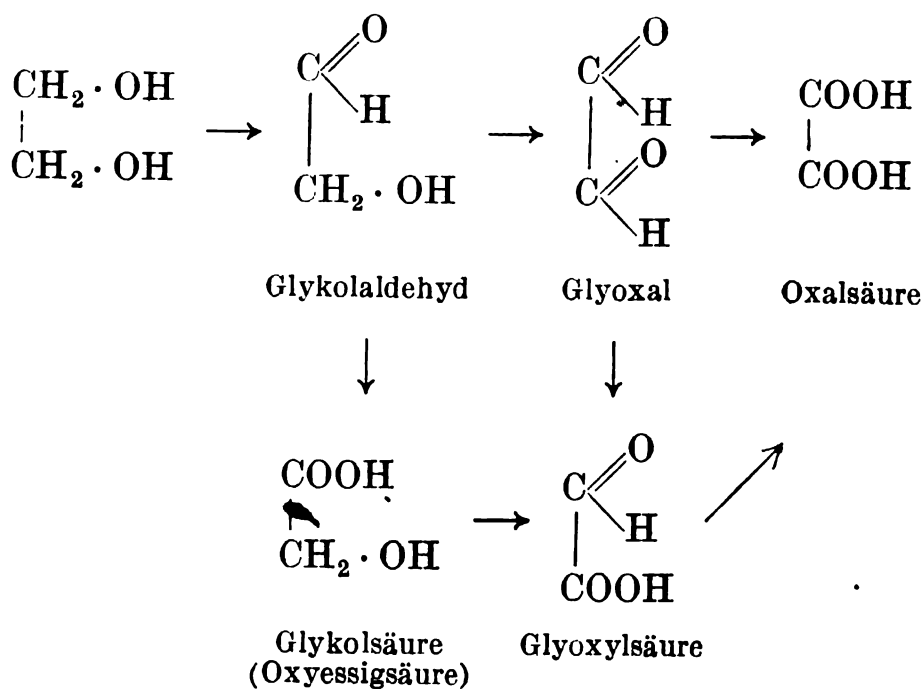
und bei höherer Temperatur 1.2-Dichloräthan (oder Äthylecnhlorid):



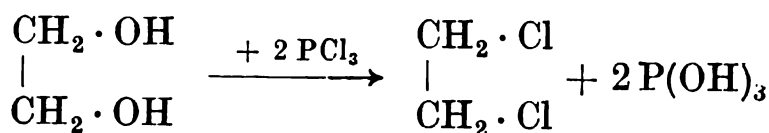
In der gleichen Weise werden mit Essigsäure Mono- und Diazetate gebildet:



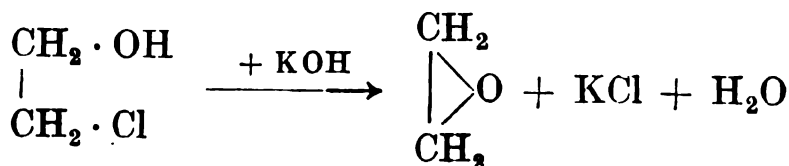
Stufenweise Oxydation des Glykols mit seinen zwei primären Alkoholgruppen gibt folgende Stoffe:



Die Struktur des Glykols wird auch durch seine Umsetzung mit Phosphortrichlorid zum 1.2-Dichloräthan klar:



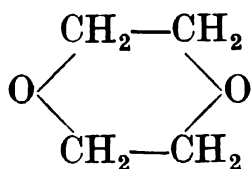
Wird aus dem vorhin genannten Glykolchlorhydrin mittels Kalilauge Salzsäure abgespalten, entsteht ein innerer Äther, das Äthylenoxyd:



Es siedet bei $10,7^{\circ}\text{C}$ und setzt den Gefrierpunkt des Wassers stark herab. Technisch gewinnt man es aus Äthylen mit Chlorwasser und durch Umsetzung der Dämpfe des entstehenden Glykolchlorhydrins mit Kalkmilch in Türmen.

Es bildet mit Salzsäure leicht wieder das Chlorhydrin zurück, gibt mit Wasser Glykol und ist überhaupt viel reaktionsfähiger als die anderen Äther ohne Ringstruktur, so daß es neuerdings zu vielerlei Synthesen dient.

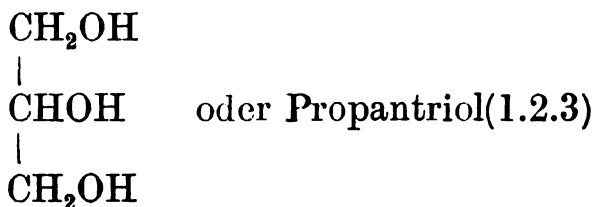
Erhitzen von Glykol mit geringen Mengen Schwefelsäure führt unter Wasserabspaltung zu einem zweifachen ringförmigen Äther, dem Dioxan:



Dioxan ist flüssig, erstarrt bei $11,8^{\circ}\text{C}$ und siedet bei 101°C . Mit Wasser ist es wie Äthylenoxyd in allen Verhältnissen mischbar. Es dient als wertvolles Lösungsmittel für die verschiedenartigsten Verbindungen.

b) Glyzerin, Öle, Fette und Seifen

Der bedeutendste dreiwertige Alkohol ist das Glyzerin.



Alle Fette sowie die meisten pflanzlichen und tierischen Öle sind Ester des Glyzerins mit höheren gesättigten und ungesättigten Fettsäuren.

Fette werden in vielen lebenden Organismen gefunden. Es sind zu unterscheiden:

1. Fette und Öle vegetabiler Herkunft,
z.B. Leinsamenöl, Baumwollsaamenöl, Olivenöl, Rizinusöl, Palmöl, Kokosnußöl, Kakaobutter und viele andere mehr.
2. Fette und Öle animalischer Herkunft,
z. B. Fischöl, Lebertran, Waltran und feste Fette wie Talg, Butter u. dgl.

Als gemischte Triester des Glyzerins können die Fette durch Einwirkung von Alkalien in ihre Komponenten gespalten werden (Verseifung im

engsten Sinne). Dabei entstehen Kalium- bzw. Natriumsalze der Fettsäuren, die Seifen.

Die häufigsten Säurekomponenten der natürlichen Fette sind Palmitinsäure $C_{15}H_{31} \cdot COOH$ und Stearinsäure $C_{17}H_{35} \cdot COOH$. Bei den weichen Fetten und den fetten Ölen sind jedoch in beträchtlichem Umfange ungesättigte Säuren beteiligt, unter denen die Ölsäure $C_{17}H_{33} \cdot COOH$ die häufigste ist.

Aus Butter hat man Glyzerin-oleo-palmito-butyrat und aus Schweineschmalz Glyzerin-oleo-palmito-stearat isoliert. Glyzeride mit einem hohen Prozentsatz gesättigter Fettsäuren sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und werden *Fette* genannt. Man unterscheidet „harte“ Fette (Rinder-, Hammeltalg und Kokosfett) und „weiche“ Fette (Butter und Schweineschmalz). Als fette Öle bezeichnet man die bei Zimmertemperatur flüssigen Fette, die reich an ungesättigten Fettsäuren sind.

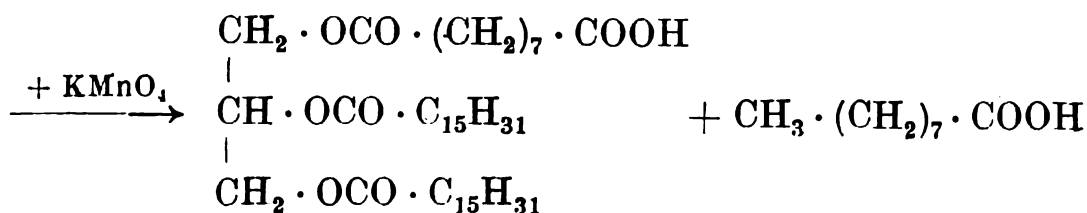
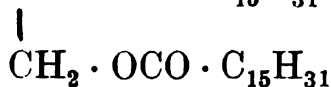
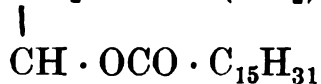
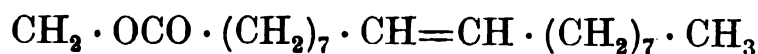
Fette und Öle sind leichter als Wasser, nur in ganz hohem Vakuum unzersetzt destillierbar und nicht mit Wasserdampf flüchtig. Sie lösen sich schwer in Alkohol, aber leicht in Petroläther, Äther, Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff.

Synthetisch erhält man Fette, wenn man Glyzerin mit Fettsäuren im Molverhältnis 1:3 unter vermindertem Druck auf $200^{\circ}C$ erhitzt, bis kein Wasser mehr entweicht.

Die Konstitutionsermittlung von Fetten geschieht immer auf dem Wege ihrer Verseifung. Dann werden gesättigte und ungesättigte Säuren voneinander geschieden und anschließend die getrennten Säuren in einfachere Ester übergeführt, deren Eigenschaften man schon kennt.

Behandelt man Fette mit Kaliumpermanganat, so bleiben die gesättigten Glyzeride unangegriffen, während sich die Glyzeride der ungesättigten Säuren an der Doppelbindung spalten.

Zum Beispiel:



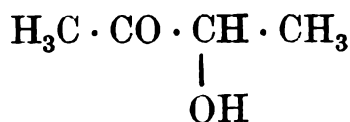
Die Trennung der zurückbleibenden gesättigten Glyzeride bereitet dann geringe Schwierigkeiten.

Am Aufbau der Butter und des Kokosfettes sind auch niedere Fettsäuren beteiligt. Wenn man Butter verseift, die entstandenen fettsauren Salze mit verdünnter Säure zersetzt und mit Wasserdampf destilliert, so verflüchtigt sich praktisch nur Buttersäure bis zur Kaprinsäure ($C_9H_{19} \cdot COOH$), während die höheren Fettsäuren höchstens in Spuren übergehen.

Da Buttersäure in Wasser leichter löslich ist als ihre Homologen, ist auch eine einfache Unterscheidung zwischen Butter und Kokosfett möglich. Auch die Verfahren zur Unterscheidung von Butter und Margarine beruhen auf diesem Prinzip.

Margarine oder Kunstbutter besteht aus tierischen und pflanzlichen Fetten mit Zumischung von Magermilch. Für die Herstellung von Margarine ist, um ihren Nachweis zu erleichtern, ein Zusatz von Sesamöl gesetzlich vorgeschrieben. (Neuerdings wird zu diesem Zweck auch Kartoffelstärke zugesetzt.)

Das Aroma der Butter wird auf ein Diketon, Diazetyl $H_3C \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, zurückgeführt, das durch bakterielle Tätigkeit aus dem unflüchtigen Azetoin



entsteht. Die Butter enthält es in Mengen von etwa 1 mg je 1 kg. Wichtig ist auch der Gehalt der Butter an Lezithin, Vitamin A und Karotin, das ihre Gelbfärbung verursacht.

Von den fetten Ölen sind Olivenöl, Erdnußöl, Mohnöl, Mandelöl und Leinöl für die menschliche Ernährung von Bedeutung.

Öle mit einem beträchtlichen Anteil ungesättigter Säuren, z.B. Leinöl und chinesisches Holzöl, verwandeln sich an der Luft in dünnem Ausstrich in harte, transparente Schichten (Firnisse).

Dieses Verhalten, das man als „Trocknen“ bezeichnet, beruht auf einer Polymerisation, die durch Peroxyde eingeleitet wird. Sie kann durch Zusatz kleiner Mengen von „Sikkativen“, das sind katalytisch wirkende Kobalt-Mangan-Blei- und andere Salze, erheblich beschleunigt werden.

Die trocknenden Öle bilden die Grundlagen der Ölfarben in der Anstrich-technik und in der Ölmalerei.

Die Fette bilden neben der Stärke die Nährstoffreserven im pflanzlichen und tierischen Organismus. Sie werden im Pflanzenreich in Früchten und

Samen vorgefunden. Das Depotfett der Tiere befindet sich hauptsächlich im Bindegewebe sowie in der Bauchhöhle. Das von Menschen und Tieren mit der Nahrung aufgenommene Fett wird nicht unmittelbar als solches gespeichert, sondern im Darmkanal zunächst durch ein von der Pankreasdrüse abgesondertes Enzym „Lipase“ gespalten. Die Spaltprodukte werden dann in der Darmschleimhaut wieder zu Fetten zusammengefügt (Veresterung), die den Bedürfnissen des Organismus entsprechen. Natürlich besteht ein Zusammenhang zwischen dem Aufbau des Nahrungs- und Körperfettes.

Der tierische Organismus vermag auch Kohlenhydrate zu einem erheblichen Teil in Fett zu verwandeln. In den Pflanzen entsteht Fett nur sekundär aus Kohlenhydraten.

Fischöle, auch Trane genannt, unterscheiden sich von den Fetten der Säugetiere durch ihren hohen Gehalt an Pentadezen-(8)-karbonsäure-(1) und ungesättigten Säuren mit 20 und mehr Kohlenstoffatomen, die bis zu 6 Doppelbindungen in der Molekel enthalten.

Die Industrie verwendet Fette zur Herstellung von Margarine, Seifen und Kerzen. Zur Herstellung von Margarine werden hauptsächlich feste Fette gebraucht. Da aber Öle billiger sind und in größeren Mengen zur Verfügung stehen, wurden Verfahren entwickelt, sie durch katalytische Hydrierung zu „härten“. Dabei werden die ungesättigten Fettsäuren durch Addition von Wasserstoff an die Doppelbindungen in gesättigte übergeführt. Man versetzt z. B. Trane oder Baumwollsamööl mit feinverteiltem Nickel und leitet unter Druck bei 160...180° C Wasserstoff ein. Dieser verwandelt je nach der eingeführten Menge die ungesättigten Glyzeride in mehr oder minder gesättigte, also in weiche Fette oder harte Talge. Die größten Verdienste um dieses Verfahren der Fetthärtung, aber auch um weitere Anwendungen der katalytischen Hydrierung (z. B. zur Gewinnung von Fettalkoholen aus den Fettsäureestern) hat sich Dr. Wilhelm Normann (in Herford, später in Chemnitz) erworben.

Wachse sind Ester höherer Fettsäuren mit einwertigen höheren Fettalkoholen vom Typus des Myrizylalkohols $C_{30}H_{61} \cdot OH$ (statt des dreiwertigen Glycerins der Fette).

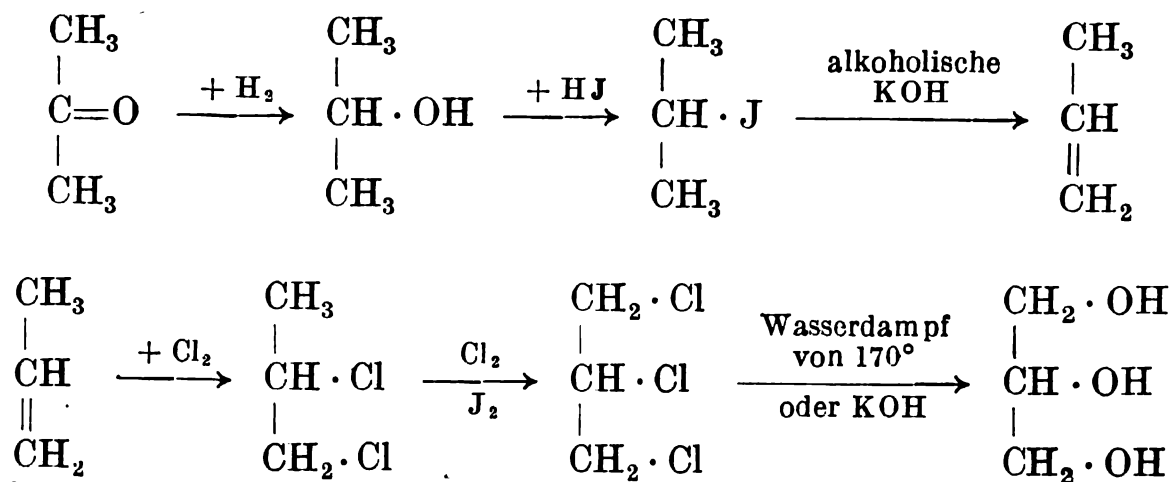
Bei der Seifenherstellung fällt das Glycerin als wertvolles Nebenprodukt an. Verseifung mit Natronlauge liefert die festen Kernseifen, mit Kalilauge die weichen Schmierseifen. Der Wert der Seife hängt in erster Linie vom Dispersitätsgrad ihrer Lösungen ab.

Bei der Seifenherstellung wird das Alkali in geschmolzenes Fett eingetragen, das sich abscheidende Fettsäuresalz abgeschöpft, dann mit einem leichten Alkaliüberschuß der Rest des Fettes verseift, wieder ab-

geschöpft und die restliche in der „Mutterlauge“ befindliche Seife mit Natriumchlorid ausgesalzen. Aus der Mutterlauge kann dann das Glycerin mittels Vakuumdestillation gewonnen werden. Nach neueren Verfahren werden die Fette katalytisch verseift und erst dann aus den erhaltenen freien Fettsäuren die Salze, d.h. die Seifen, hergestellt. Bei diesen Verfahren ist unter anderem die Glyceringewinnung vollständiger und leichter.

Glycerin ist eine sirupartige, geruchlose Flüssigkeit, die bei 20° C erstarrt, bei 290° C unter Zersetzung siedet und darum in Vakuum destilliert wird. Es ist hygroskopisch, mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis mischbar, in Äther jedoch unlöslich. Man verwendet es in der Kosmetik und setzt es als Weichmacher dem Zellophan zu. Die Struktur des Glycerins soll mit Hilfe einer Synthese erklärt werden, die vom Aceton ausgeht.

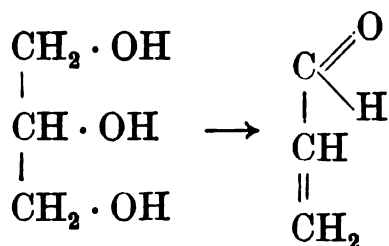
Zunächst wird dieses zu sekundärem Isopropylalkohol reduziert, dann mittels Jodwasserstoff die Oxygruppe durch Jod ersetzt und aus dem entstandenen Isopropyljodid mit alkoholischer Kalilauge Jodwasserstoff abgespalten, sodann ein Mol Chlor addiert, von der verbleibenden Methylgruppe ein Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt und schließlich mit wäßrigem Alkali oder überhitztem Wasserdampf die Chloratome durch Oxygruppen substituiert, wodurch Glycerin und Chlorwasserstoff entstehen:



Technische Synthesen gehen ebenfalls vom Propylen aus.

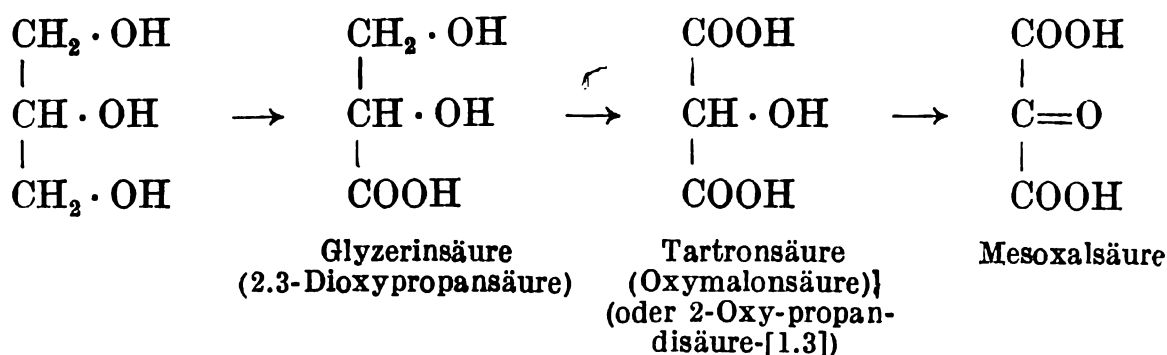
Bezüglich der chemischen Eigenschaften des Glycerins gilt das vom Glykol Gesagte im erweiterten Sinne. Das Glycerin ist durch die Anwesenheit zweier primärer und einer sekundären Alkoholgruppe gekennzeichnet.

Beim Erhitzen von Glycerin bis zum Siedepunkt oder mit wasserabspaltenden Mitteln erfolgt teilweise Zersetzung zu Akrolein:

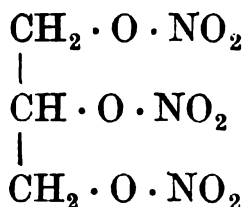


Akrolein entsteht beim Braten und hat Anteil am Bratengeruch.

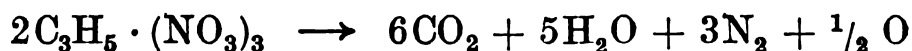
Oxydation von Glycerin führt zu einer ganzen Anzahl von Produkten:



Die technisch wichtigste Verbindung des Glycerins ist das sogenannte Nitroglycerin. Der Name wurde gebildet, als man noch keinen Unterschied machte zwischen echten Nitroverbindungen mit der Gruppe —NO_2 am Kohlenstoffatom und Estern der Salpetersäure. Die Verbindung heißt korrekt Glycerintrinitrat.



Durch Stoß oder Schlag explodiert es äußerst heftig und zerfällt nach:



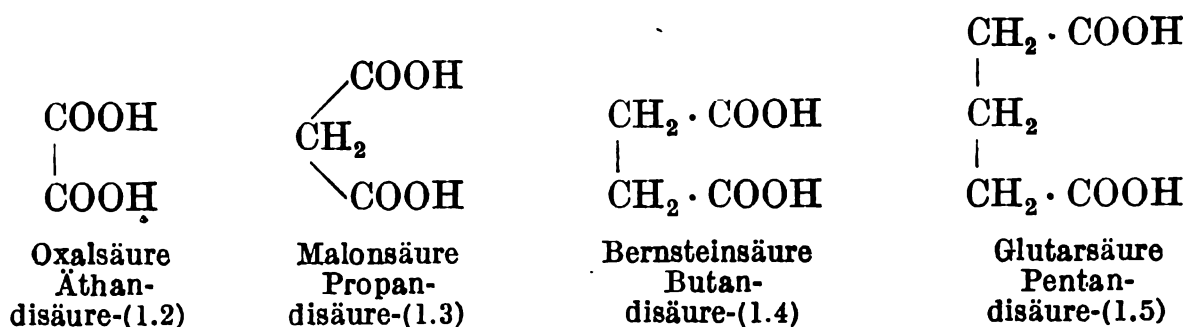
Flüssiges Nitroglycerin ist sehr gefährlich in der Handhabung. Läßt man es (nach *Nobel*) von Kieselgur aufsaugen, so bildet sich eine teigige Masse — Dynamit — das gewöhnlich aus 75% Nitroglycerin und 25% Kieselgur besteht. Durch Lösen von 7...8% Kollodiumwolle (Nitrozellulose) in Nitroglycerin erhält man eine elastische Masse, die Sprenggelatine. Diese hat vor dem Dynamit den Vorzug, daß sie nach dem Verpuffen keinen

festen Rückstand hinterläßt. Häufig setzt man der Sprengelatine zur besseren Sauerstoffausnutzung und zur Verdünnung noch Torf oder Sägemehl zu.

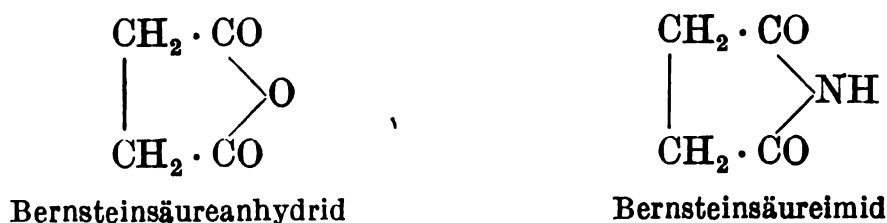
Die anderen mehrwertigen Alkohole verhalten sich chemisch ähnlich und bieten keine Besonderheiten. Einige finden sich als Zuckeralkohole in Pflanzen.

17. Zweibasische Säuren

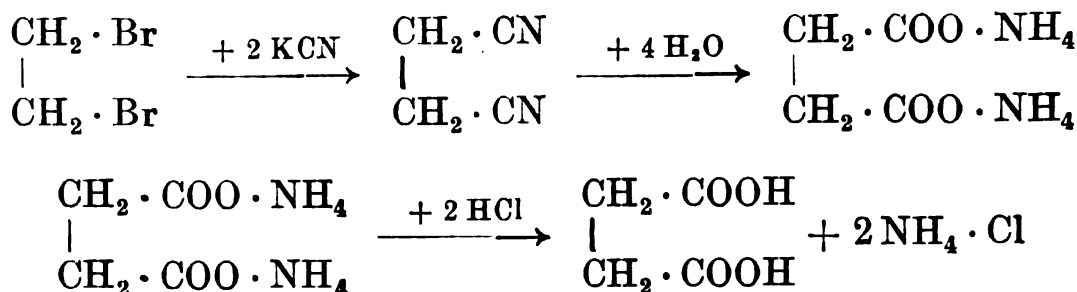
Die wichtigsten zweibasischen Säuren der Fettreihe sind:



Sie können saure, neutrale und gemischte Salze und Ester sowie innere Anhydride und innere Amide, die Imide genannt werden, bilden.



Als Beispiel für die Synthese zweibasischer Säuren sei die der Bernsteinsäure gewählt.

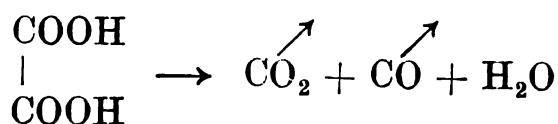


Die einfachste zweibasische Säure ist die Oxalsäure. Sie findet sich in vielen Pflanzen, zumeist als oxalsaures Kalzium. Besonders reich an

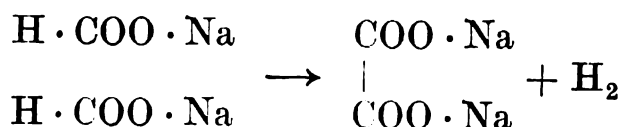
Oxalsäure sind z.B. Rhabarber, Spinat und Sauerklee (saures Kaliumsalz der Oxalsäure = Kleesalz).

Die Oxalsäure zeigt als erstes Glied der Reihe ein von den anderen zweibasischen Säuren etwas abweichendes Verhalten. Sie ist eine verhältnismäßig starke Säure, wesentlich stärker als Essigsäure, jedoch schwächer als die Mineralsäuren. Sie kristallisiert mit 2 Molekeln Kristallwasser, die jedoch schon bei 30° C langsam entweichen.

Die wasserfreie Säure (F 189,5° C) sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. Die Dämpfe sind giftig. Bei raschem Erhitzen oder Einwirkung stark wasserentziehender Mittel zerfällt sie in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser:



Natriumoxalat wird technisch durch schnelles Erhitzen von Natriumformiat auf etwa 400° C hergestellt:

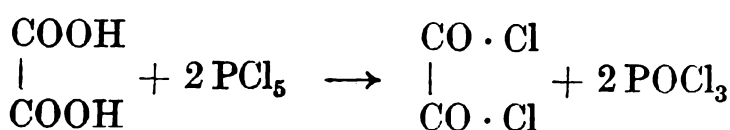


Es wird mit Kalk zu dem in Wasser unlöslichen Kalziumoxalat umgesetzt und die dabei frei werdende Natronlauge durch Behandlung mit Kohlenoxyd wieder in Natriumformiat verwandelt. Aus dem Kalziumoxalat kann die Oxalsäure mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden.

Oxalsäure bildet sich auch bei der Oxydation vieler Kohlenstoffverbindungen (z.B. Zucker, Stärke usw.) mittels Salpetersäure. Sie zählt daher zu den am längsten bekannten organischen Verbindungen. Auch durch Schmelzen von Kali mit Zellulose (Sägemehl) in Gegenwart von Luft wird Oxalsäure erhalten.

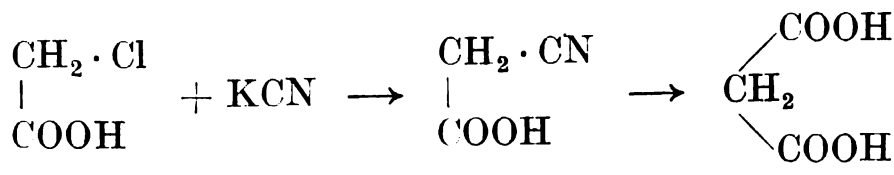
Von den Derivaten der Oxalsäure ist der kristallisierte Dimethylester zum Nachweis des Methanols von Interesse; da er gut durch Umkristallisieren gereinigt werden kann, bietet er die Möglichkeit, durch Verseifung zu sehr reinem Methanol zu gelangen.

Auch das Oxalylchlorid, das durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäure entsteht, ist präparativ wichtig.

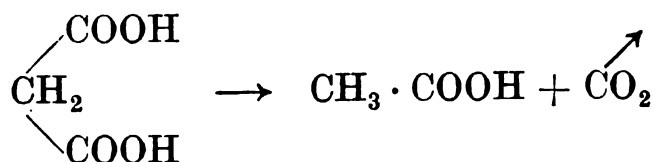


a) Malonsäure, Propandisäure-(1.3) oder Methandikarbonsäure

Sie wird durch Umsetzung von Chloressigsäure mit Kaliumzyanid und Verseifung der entstehenden Zyanessigsäure erhalten:



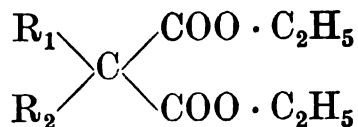
Malonsäure ist eine gut kristallisierende, wasserlösliche Verbindung, die bei 133° C schmilzt. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt gibt sie unter Bildung von Essigsäure eine Molekel Kohlendioxyd ab:



Abspaltung einer Molekel Kohlendioxyd beim Erhitzen tritt bei allen Verbindungen auf, in denen zwei Karboxylgruppen ihren Sitz an einem Kohlenstoffatom haben, oft schon beim Kochen mit Wasser.

Von den Derivaten der Malonsäure besitzt der Diäthylester infolge der Beweglichkeit der Wasserstoffatome der Methylengruppe besondere Bedeutung.

Läßt man z.B. metallisches Natrium oder Natriumäthylat auf Malonester einwirken, so wird ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Natrium ersetzt, und dieses läßt sich durch Einwirkung von Alkylhaliden gegen die Alkylgruppe austauschen. Diese Operation kann mit dem verbliebenen Wasserstoffatom wiederholt werden, so daß Verbindungen folgender Art entstehen:

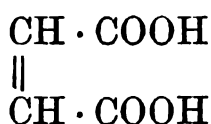


Zieht man nun die leichte Abspaltbarkeit einer Karboxylgruppe in Betracht, so wird klar, daß diese Reaktionsfolge ausgezeichnete Möglichkeiten zur Darstellung höherer Karbonsäuren bietet. Reaktionsverlauf und synthetische Verwendung dieser Umsetzung werden bei der Beschreibung des Azetessigesters erläutert werden.

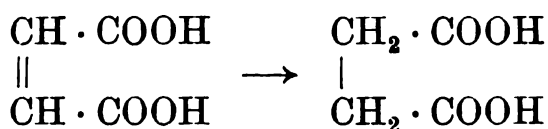
Die homologe Reihe der gesättigten zweibasischen Säuren lautet:

Name	Formel	F[°C]
Oxalsäure	HOOC · COOH	189,5
Malonsäure, Propandisäure-(1.3)	CH ₂ · (COOH) ₂	133
Bernsteinsäure, Butandisäure-(1.4)	HOOC · (CH ₂) ₂ · COOH	183
Glutarsäure, Pentandisäure-(1.5)	HOOC · (CH ₂) ₃ · COOH	98
Adipinsäure, Hexandisäure-(1.6)	HOOC · (CH ₂) ₄ · COOH	153
Pimelinsäure, Heptandisäure-(1.7)	HOOC · (CH ₂) ₅ · COOH	105
Korksäure, Oktandisäure-(1.8)	HOOC · (CH ₂) ₆ · COOH	140
Azelainsäure, Nonandisäure-(1.9)	HOOC(CH ₂) ₇ · COOH	108

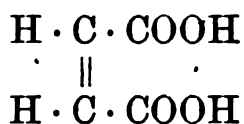
Von den ungesättigten zweibasischen Säuren sind besonders die Malein- und die Fumarsäure von Interesse. Beide Säuren haben die Formel



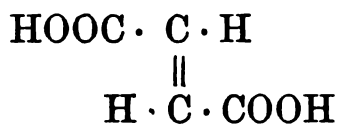
Fumarsäure kommt in der Natur vor, die Maleinsäure hingegen ist nur synthetisch zugänglich. Beide lassen sich ineinander umlagern. Bei der katalytischen Hydrierung gehen beide in Bernsteinsäure über:



Die Isomerie der Säuren muß also auf Verschiedenheiten im räumlichen Bau beruhen. Legen wir die Tetraedertheorie der Valenz des Kohlenstoffs zugrunde, so können wir annehmen, daß bei einer einfachen C—C-Bindung eine freie Drehbarkeit um die Verbindungsachse besteht. Bei einer doppelten Bindung dagegen sind die beteiligten beiden Kohlenstoffatome nicht mehr frei gegeneinander drehbar. Es können nun in der Ebene der beiden Valenzen entweder beide Karboxylgruppen auf derselben Seite liegen = cis-Form (cis = diesseits) oder auf entgegengesetzten Seiten = trans-Form (trans = jenseits), in Projektion also:

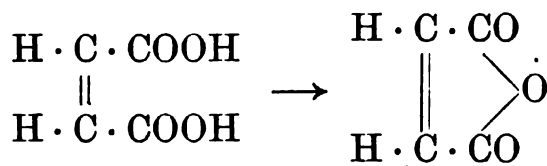


cis

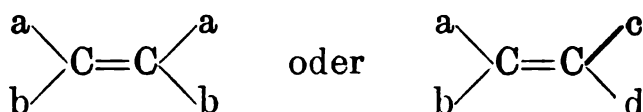


trans

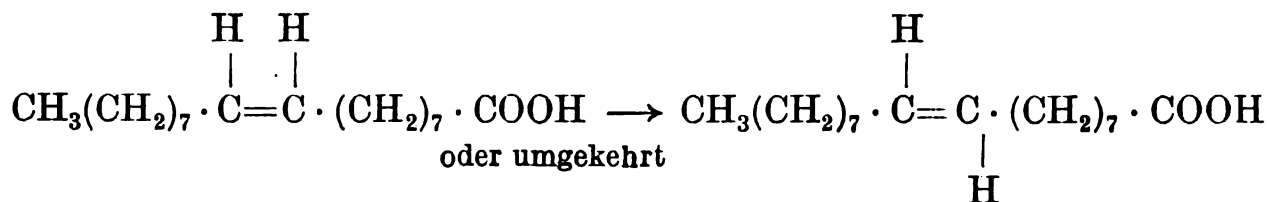
Man spricht deshalb von einer cis-trans- oder auch geometrischen Isomerie. Am Beispiel der Fumar- und Maleinsäure können wir sogar entscheiden, welche räumliche Anordnung den beiden Isomeren zuzuordnen ist. In der cis-Form stehen sich nämlich die beiden Karboxylgruppen näher als in der trans-Form, so daß sie leichter Wasser abspalten. Tatsächlich gibt nur die Maleinsäure ein inneres Anhydrid. Sie muß also die cis-Form besitzen:



Die cis-trans-Isomerie ist eine sehr verbreitete Erscheinung. Sie tritt immer dann auf, wenn an einer Kohlenstoffdoppelbindung die beiden Atomgruppen an jedem Kohlenstoffatom verschieden sind, also bei Verbindungen der allgemeinen Formel:

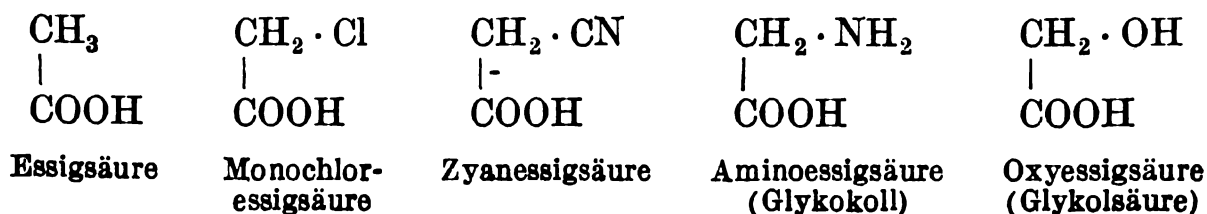


wenn a, b, c, d verschiedene Atome oder Atomgruppen vorstellen. Ein bekannter Fall ist auch die Ölsäure, die unter dem katalytischen Einfluß von Spuren salpetriger Säure in die trans-Form = Elaidinsäure umgelagert wird:



18. Substituierte Säuren

Es sind zahlreiche organische Säuren bekannt, die außer der Karboxylgruppe noch andere funktionelle Gruppen enthalten, also als stamm-substituierte Säuren aufzufassen sind. Die bedeutendsten Abkömmlinge der Essigsäure sollen als Beispiel dienen.



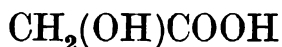
Die Eigenschaften derartiger Verbindungen werden durch ihre verschiedenen funktionellen Gruppen bestimmt. Diese können einzeln oder auch beide reagieren. So hat z.B. die Aminoessigsäure die Eigenschaften eines primären Amins und die einer Karbonsäure. Interessant ist an diesem Beispiel die Wirkung der funktionellen Gruppen aufeinander. Aminoessigsäure ist schwächer, Chloressigsäure wesentlich stärker als die Essigsäure. Allgemein gilt: Elektronegative Gruppen im Stamm erhöhen, elektropositive erniedrigen die Stärke einer Säure.

Als wichtigste Vertreter dieser Gruppe von Verbindungen sollen Oxy-säuren, Aminosäuren sowie Aldehyd- und Ketosäuren näher beschrieben werden.

a) Oxy Säuren $R-(OH)-COOH$

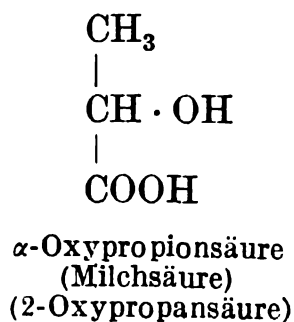
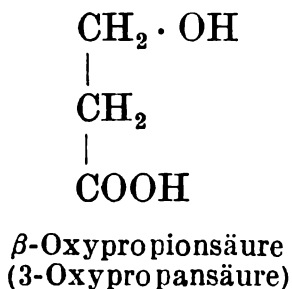
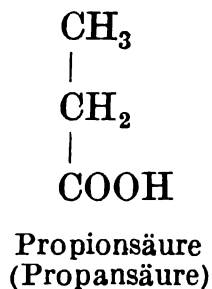
Als Oxy Säuren werden Karbonsäuren bezeichnet, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome des Stammes durch Hydroxylgruppen substituiert sind. Auch hier gilt die allgemeine Regel, daß Verbindungen mit mehreren Oxygruppen an *einem* Kohlenstoffatom nicht beständig sind.

Von der Essigsäure ist danach nur eine Oxy Säure ableitbar:

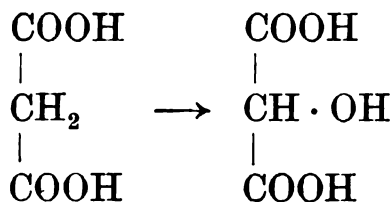


die als Oxydationsprodukt des Glykols aufgefaßt werden kann (siehe dieses). Sie wird daher auch als Glykolsäure bezeichnet.

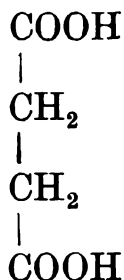
Von der Propionsäure lassen sich indessen mehrere Oxy Säuren ableiten:



Von den zweibasischen substituierten Säuren können folgende Vertreter als typisch gelten:

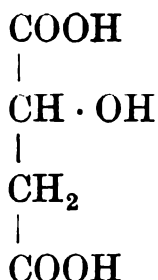


Oxymalonsäure
(Tartronsäure)
2-Oxypropandisäure-(1.3)

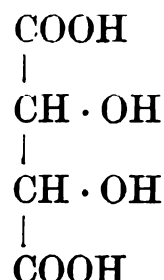


Bernsteinsäure

Butandisäure-(1.4)

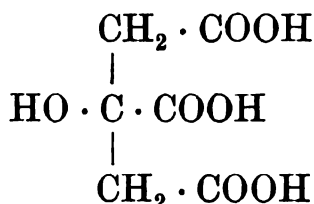
Oxybernsteinsäure
(Äpfelsäure)

2-Oxybutandisäure-(1.4)

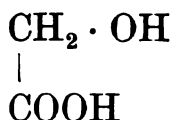
Dioxybernsteinsäure
(Weinsäure)

2.3-Dioxybutandisäure-(1.4)

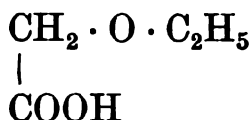
Die bekannteste dreibasische substituierte Säure ist die Zitronensäure:



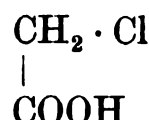
Das Reaktionsvermögen von Oxysäuren wird am besten aus einer Betrachtung der Umsetzungen der Glykolsäure ersichtlich:



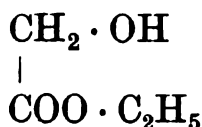
1. Als Alkohol reagierend:



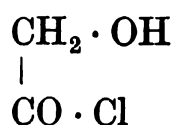
Äthoxyglykolsäure

Chlorglykolsäure
(Chloressigsäure)

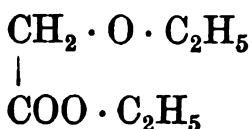
2. Als Säure reagierend:



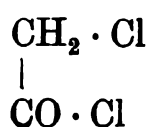
Glykolsäureäthylester

Glykolsäurechlorid
(Oxyessigsäurechlorid)

3. Als Säure und als Alkohol reagierend:

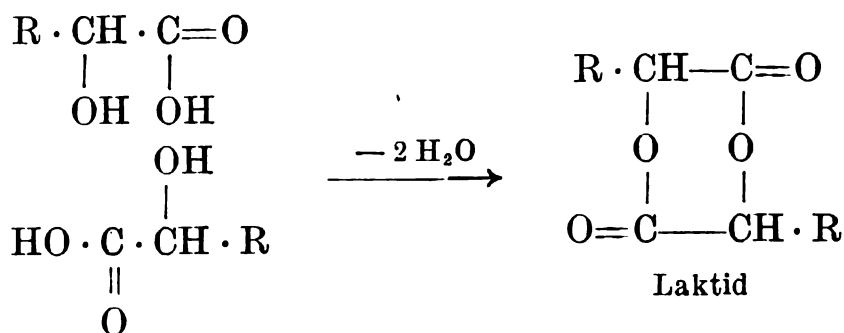


Äthoxyglykolsäureäthylester

Chlorglykolsäurechlorid
(Chlorazetylchlorid)

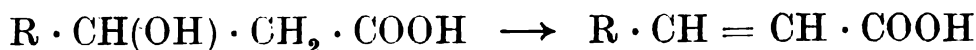
Außer diesen Reaktionen treten bei einigen Oxysäuren zwei spezielle Formen der Esterbildung in Erscheinung. So reagieren α -Oxysäuren in konzentrierten Lösungen oder bei völliger Abwesenheit von Wasser so miteinander, daß zwischen der Hydroxylgruppe der einen und der Karboxylgruppe einer anderen Molekel Veresterung eintritt.

Die entstehenden zyklischen Ester heißen Laktide:

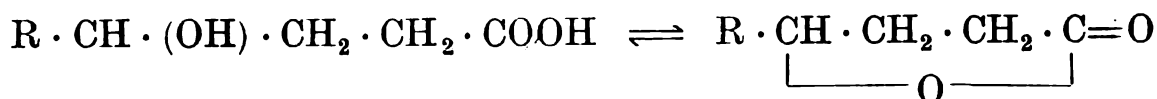


Sie werden beim Erhitzen mit verdünnten Säuren oder Alkalien leicht wieder aufgespalten.

β -Oxysäuren gehen unter Wasserabspaltung leicht in ungesättigte Säuren über, z.B.:

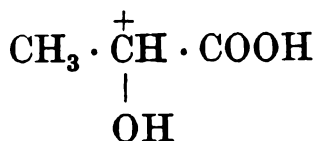


γ - und δ -Oxysäuren vermögen innerhalb der Molekel Ester zu bilden, die Laktone genannt werden. Die Laktonbildung tritt meist schon ein, wenn man aus der wäßrigen Lösung des Salzes einer Oxysäure diese durch Ansäuern in Freiheit setzt:



Durch Einwirkung von Alkali läßt sich der Laktonring jedoch leicht wieder öffnen, wobei die Alkalisalze der Oxysäuren entstehen.

An der Milchsäure (Acidum lacticum), von der die Namen Laktide und Laktone herrühren, da innermolekulare Veresterung bei ihr zuerst beobachtet wurde, soll eine weitere Isomerie-Erscheinung erläutert werden.



Milchsäure
(α -Oxypropionsäure)

Eine einfache Betrachtung der Milchsäure zeigt, daß in ihrer Molekel ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (C^+) vorkommt. Als asymmetrisch sind Kohlenstoffatome anzusehen, die mit vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden sind. Mit der Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms in der Molekel ist immer die Möglichkeit einer optischen Aktivität verbunden. Unter optischer Aktivität versteht man die Erscheinung, daß bei Durchgang von polarisiertem Licht durch Lösungen solcher Verbindungen die Schwingungsebene des Lichtes um einen bestimmten Betrag gedreht wird. Es leuchtet ein, daß zwei chemisch völlig identische Formen existieren, die die Ebene des polarisierten Lichtes jeweils um den gleichen Betrag, jedoch in entgegengesetztem Sinne drehen.

Es lassen sich zwei Milchsäuremodelle konstruieren, die sich bezüglich der räumlichen Lage der verschiedenen funktionellen Gruppen mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom als Asymmetriezentrum wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten, also nicht zur Deckung gebracht werden können. Beide Formen sind danach raumisomer (stereoisomer). Der Drehungssinn der beiden „Antipoden“ wird mit d und l bezeichnet nach den lateinischen Worten

d dexter = rechts (im Sinne des Uhrzeigers),

l laevus = links (entgegengesetzt).

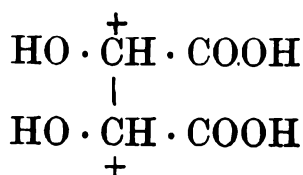
Dabei handelt es sich zunächst um eine willkürliche Bezeichnung, die sich aus dem Aufbau des Meßinstrumentes ergibt.

Tatsächlich sind auch beide Formen der Milchsäure bekannt:

1. eine aus dem Muskel gewonnene Fleischmilchsäure, = l(+)-Milchsäure,
2. die Gärungsmilchsäure = (dl-Milchsäure).

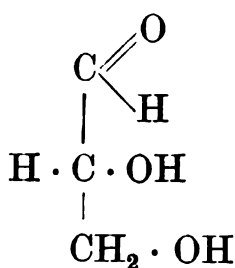
Die zweite, inaktive Form besteht aus gleichen Teilen der d- und l-Form, die sich gegenseitig kompensieren. Wird jedoch eine Form entfernt, so tritt das Drehvermögen der anderen hervor. Bei allen Synthesen von Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen entstehen diese inaktiven Formen, die sogenannten Razemate; keine der optisch aktiven Formen wird bevorzugt. Es gibt jedoch Methoden, die es gestatten, ein solches Gemisch beider Formen zu trennen. Das kann entweder durch die Tätigkeit bestimmter Bakterien erreicht werden, die nur die eine Form angreifen, oder, falls beide Formen unterschiedlich kristallisieren, durch Auslese oder durch fraktionierte Kristallisation von Salzen mit optisch aktiven Basen bzw. bei razemischen Basen mit optisch aktiven Säuren.

Im Falle der Weinsäure

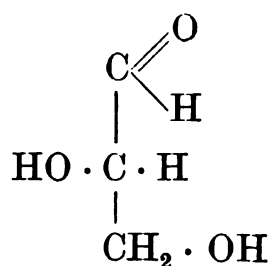


kommt außer der d-, der l- und dl-Weinsäure, die auch Traubensäure (*acidum racemicum*, daher „Razemate“) heißt, noch eine weitere Form vor, die dadurch entsteht, daß zwei Asymmetriezentren in der Molekel vorhanden sind, wobei die eine Molekelhälfte links, die andere um den gleichen Betrag rechts dreht, so daß beide Drehungen innerhalb der Molekel kompensiert werden, wodurch sie inaktiv ist (Mesoweinsäure). Derartige Verbindungen sind in keiner Weise aktivierbar. Mesoverbindungen können jedoch nur dann entstehen, wenn beide Hälften gleiches Drehungsvermögen besitzen, also auch chemisch völlig identisch sind.

Bei der Drehungsbezeichnung d und l ist zu beachten, daß die beobachtete Drehung ihr Vorzeichen wechseln kann, wenn man von einer Verbindung zu einer nahe verwandten übergeht, ja sich bisweilen schon bei der Salzbildung von Säuren umkehrt. Wichtig ist daher für die Zugehörigkeit zu einer bestimmten sterischen Reihe die Konfiguration an dem entscheidenden (asymmetrischen) Kohlenstoffatom, nicht die beobachtete Drehung. Daher bezeichnet man die beobachtete Drehung mit + (rechts) oder — (links). Als Grundstoff wurde der Glyzerinaldehyd gewählt, dessen Antipoden folgende Konfiguration zuerteilt wird:



d(+)-Glyzerinaldehyd



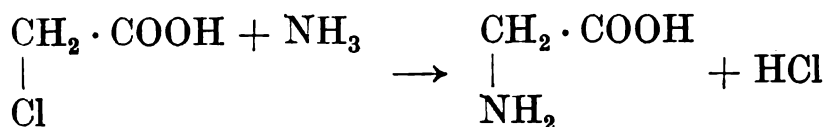
l(—)-Glyzerinaldehyd

Zur d- bzw. l-Reihe rechnet man nun die optisch aktiven Verbindungen, je nachdem sie sich vom d- oder l-Glyzerinaldehyd herleiten lassen.

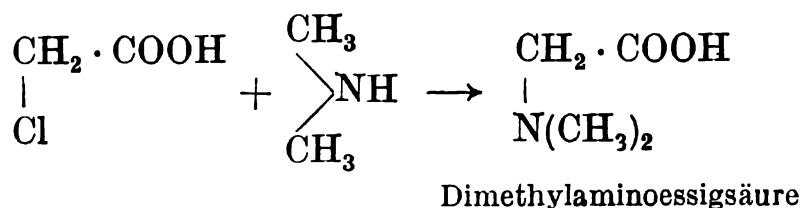
b) Aminosäuren

Als Aminosäuren bezeichnet man Karbonsäuren, in denen an Kohlenstoff befindlicher Wasserstoff durch die Aminogruppe ersetzt ist. Besonders die α -Aminokarbonsäuren sind physiologisch wichtig, da sie die

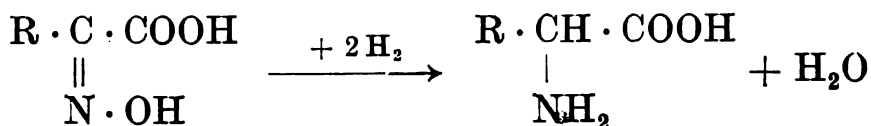
Bausteine der Eiweißstoffe und aus diesen durch Hydrolyse zu gewinnen sind. Einige Aminosäuren kommen auch frei in der Natur vor. Synthetisch können sie aus den Halogenfettsäuren durch Einwirkung von Ammoniak, so z.B. Aminoessigsäure (auch Glykokoll oder Glyzin genannt) aus Chloressigsäure erhalten werden:



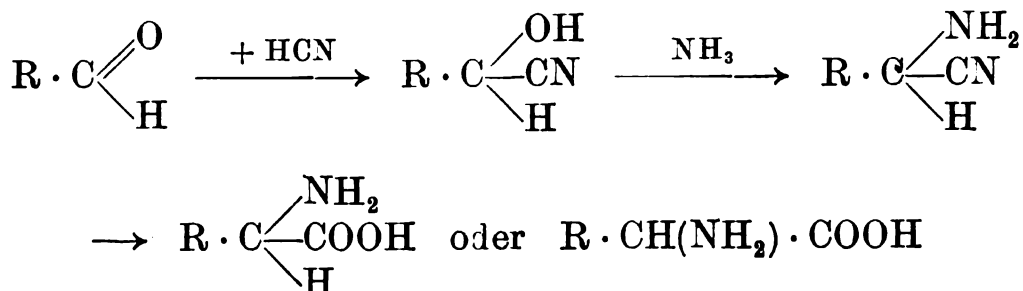
Alkylsubstituierte Aminosäuren bilden sich, wenn anstelle von Ammoniak Alkylamine zur Anwendung gelangen:



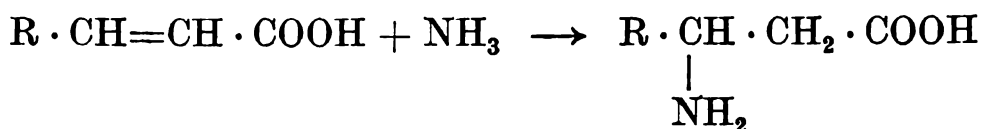
Auch die Reduktion der Oxime von Oxokarbonsäuren führt zu Aminosäuren:



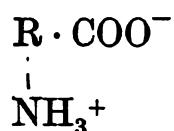
Durch Einwirkung von Blausäure und Ammoniak auf Aldehyde oder Ketone und Verseifung der gebildeten Aminonitrile werden α -Aminosäuren erhalten:



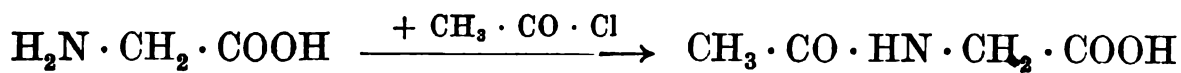
β -Aminosäuren können durch Anlagerung von Ammoniak an ungesättigte Säuren dargestellt werden:



Die Aminosäuren reagieren amphoter (Ampholyte), d.h., sie vermögen sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze zu bilden. In wäßriger Lösung liegen sie zumeist als innere Salze (sogenannte Zwitterionen) vor:

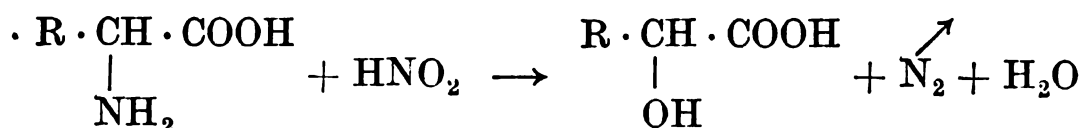


Entsprechend diesem Salzcharakter, sind sie feste, nicht destillierbare Stoffe, die sich in Wasser gut lösen, während sie von Alkohol schwer und von Äther, Chloroform und Kohlenwasserstoffen nicht-gelöst werden. Bei Einwirkung von Azychloriden wird ein Wasserstoffatom der Aminogruppe durch den Azyrest ersetzt. So entsteht z.B. aus Aminoessigsäure und Azetylchlorid die Azetylaminooessigsäure:



Durch den Azyrest wird der basische Charakter der Aminogruppe aufgehoben, so daß diese Verbindungen das Verhalten normaler Karbonsäuren zeigen.

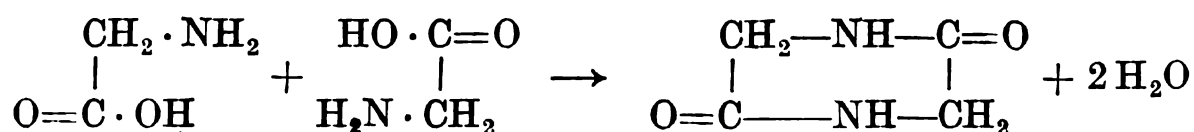
Mit salpetriger Säure setzen sich die Aminosäuren wie die Amine um und geben Oxysäuren:



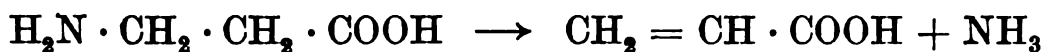
Als Karboxylverbindungen vermögen die Aminosäuren auch Ester zu bilden; diese werden durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ihre alkoholischen Lösungen erhalten. Sie reagieren in vieler Beziehung wie Amine, da sie keinen für die Säurenatur maßgeblichen ionisierbaren Wasserstoff mehr enthalten.

Die Lage der Aminogruppe in bezug auf die Karboxylgruppe ist für einige Reaktionen der Aminosäuren von der gleichen Bedeutung wie die der Oxygruppe bei den Oxysäuren.

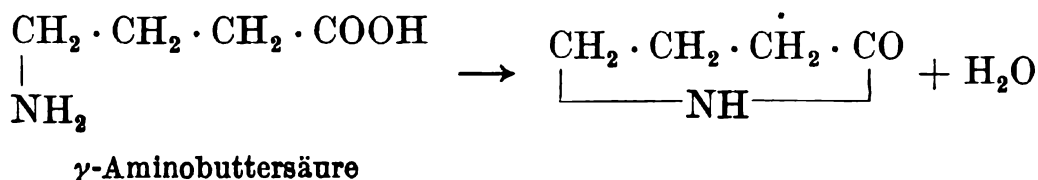
So vermögen 2 Molekeln einer α -Aminosäure unter Wasseraustritt cyclische Anhydride (Diketopiperazine) zu bilden:



β -Aminosäuren gehen unter Abspaltung von Ammoniak leicht in ungesättigte Säuren über; so liefert z.B. β -Amino-propionsäure beim Schmelzen Akrylsäure:

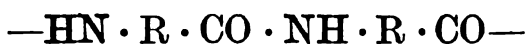


γ - und δ -Aminosäuren bilden in der gleichen Weise wie γ - und δ -Oxy-säuren innere Anhydride, die den Laktonen analog gebaut sind und Laktame genannt werden:



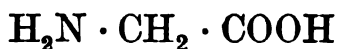
Während jedoch die Laktonbildung sehr leicht eintritt, erfordert die Laktambildung höhere Temperaturen. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien werden die Laktame wieder zu den Aminosäuren gespalten. Alle aus Proteinen gewonnenen Aminosäuren sind α -Aminokarbonsäuren und außer der Aminoessigsäure optisch aktiv; trotz verschiedener Drehung gehören alle zur l-Reihe.

Die Verknüpfung der Aminosäuren in den Eiweißstoffen ist derart, daß die Karboxylgruppe einer Molekel säureamidartig mit der Aminogruppe einer anderen verbunden ist (Peptidbindung):

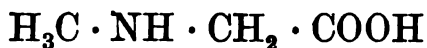


Einige der etwa 25 aus Eiweißstoffen isolierten Aminosäuren zeigt die folgende Tabelle:

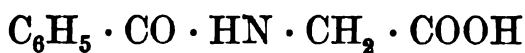
1. *Glykokoll* (Aminoessigsäure)



2. *Sarkosin* (Methylaminoessigsäure)



3. *Hippursäure* (Benzoylaminoessigsäure)

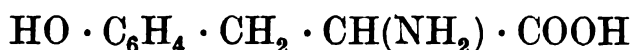
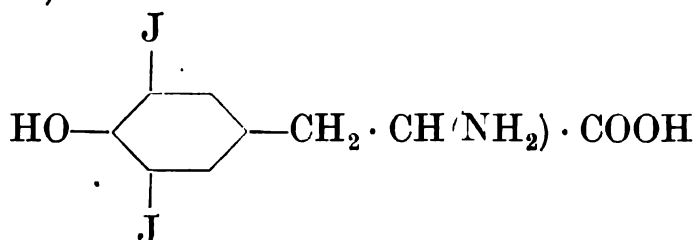
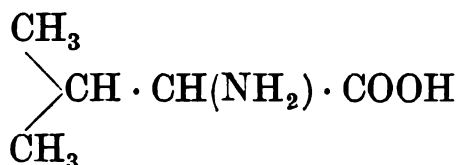
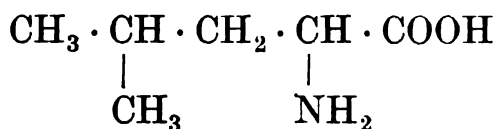
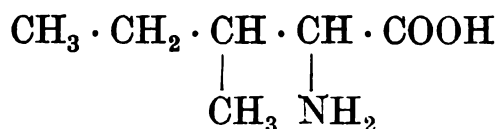
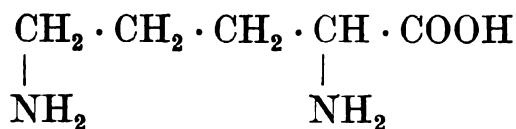
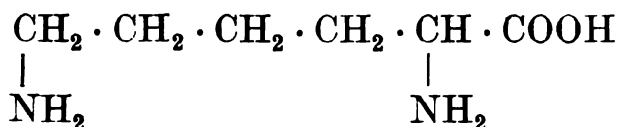
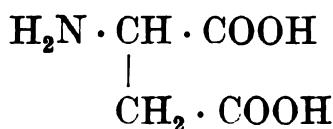


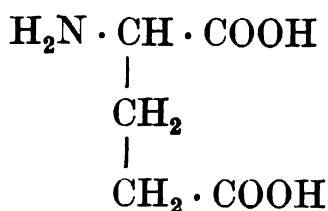
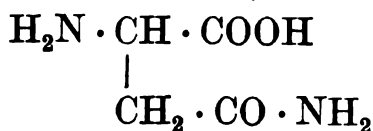
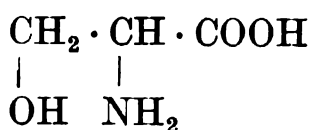
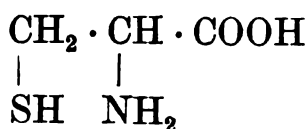
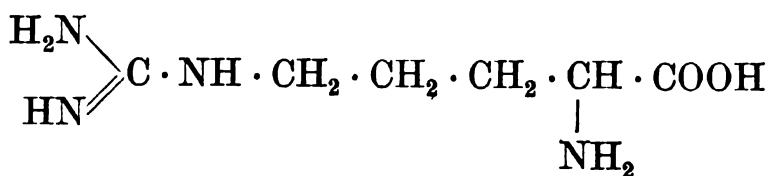
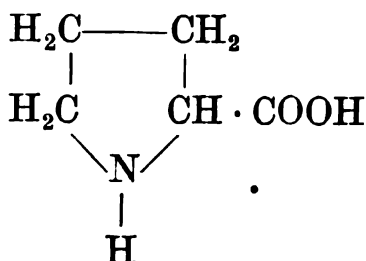
4. *Alanin* (2-Aminopropansäure)

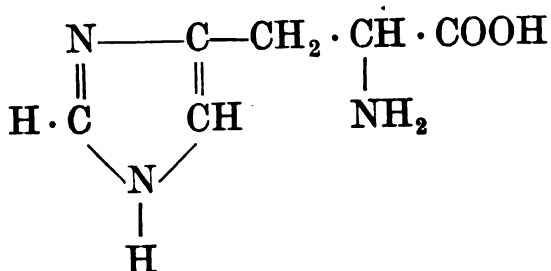
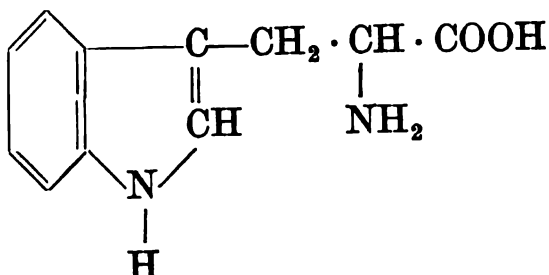


5. *Phenylalanin* (2-Amino-3-phenylpropansäure)



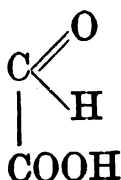
6. *Tyrosin* [2-Amino-3-(4'-oxyphenyl)-propansäure]7. *Dijodtyrosin* [2-Amino-3-(4'-oxy-3'5'-dijodphenyl)-propansäure]
(Jodgorgosäure)8. *Valin* (2-Amino-3-methylbutansäure) (α -Aminoisovaleriansäure)9. *Leuzin* (2-Amino-4-methylpentansäure) (α -Aminoisokapronsäure)10. *Isoleuzin* (2-Amino-3-methylpentansäure)11. *Ornithin* (2.5-Diaminopentansäure)12. *Lysin* (2.6-Diaminohexansäure)13. *Asparaginsäure* [2-Aminobutan-disäure(1.4)] (Aminobernsteinsäure)

14. *Glutaminsäure* [2-Aminopentan-disäure-(1.5)] (α -Aminoglutarsäure)15. *Asparagin* [2-Aminobutanamid-(4)-säure-(1)] (Aminobernsteinsäureamid)16. *Serin* (2-Amino-3-oxy-propansäure)17. *Zystein* (2-Amino-3-merkapto-propansäure)18. *Arginin* (2-Amino-5-guanidyl-pentansäure)19. *Prolin*¹ (Pyrrolidin-2-karbonsäure)¹ Vgl. Teil III, Heterozyklische Verbindungen

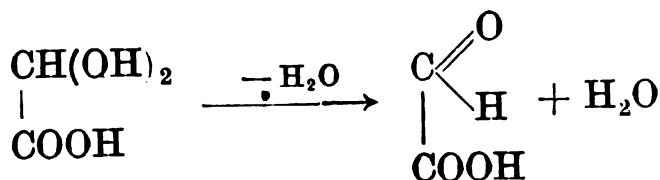
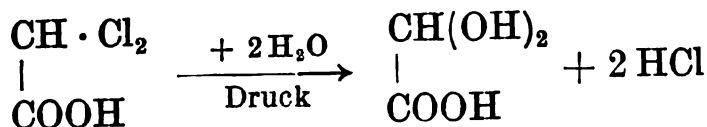
20. *Histidin*¹ [2-Amino-3-(4'-imidazolyl)-propansäure]21. *Tryptophan*¹ [2-Amino-3-(3'-indolyl)-propansäure]

c) Oxokarbonsäuren

Aldehydsäuren. Von dieser Verbindungsklasse ist lediglich das erste Glied der Reihe, die bereits bei der Beschreibung des Glykols erwähnte Glyoxylsäure, von Bedeutung:



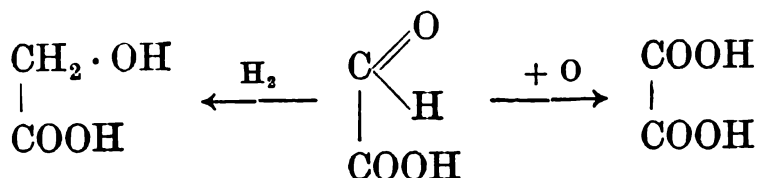
In der Natur kommt Glyoxylsäure in einigen unreifen Früchten vor. Sie bildet sich auch leicht bei der Oxydation von Glykol. Zu ihrer Darstellung geht man jedoch besser von der Dichloressigsäure aus; beim Erhitzen mit Wasser unter Druck entsteht zunächst Dioxyessigsäure, die dann unter Wasserabspaltung in Glyoxylsäure übergeht:



¹ Vgl. Teil III, Heterozyklische Verbindungen

Es ist hierin wieder eine Bestätigung der schon erwähnten Regel zu erblicken, daß sich zwei Oxygruppen an einem Kohlenstoffatom im allgemeinen nicht halten.

Glyoxylsäure bildet Kristalle, die leicht in Wasser löslich sind. Sie kann leicht zu Oxalsäure oxydiert und zu Glykolsäure reduziert werden:



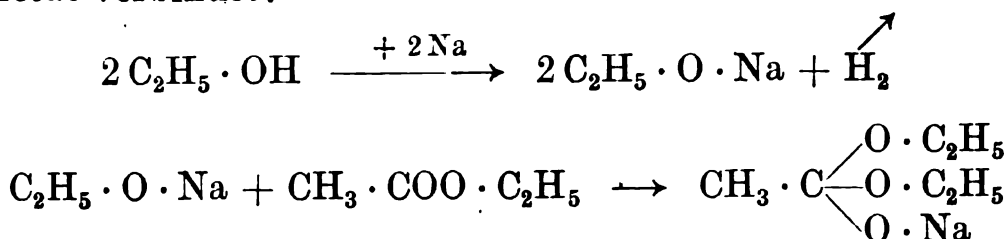
Ketosäuren. Der einfachste Vertreter der α -Ketosäuren, die Brenztraubensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ wird, wie ihr Name sagt, durch Erhitzen von Traubensäure (dl-Weinsäure) erhalten.

Von präparativer Bedeutung ist die einfachste β -Ketosäure, die Azetessigsäure:

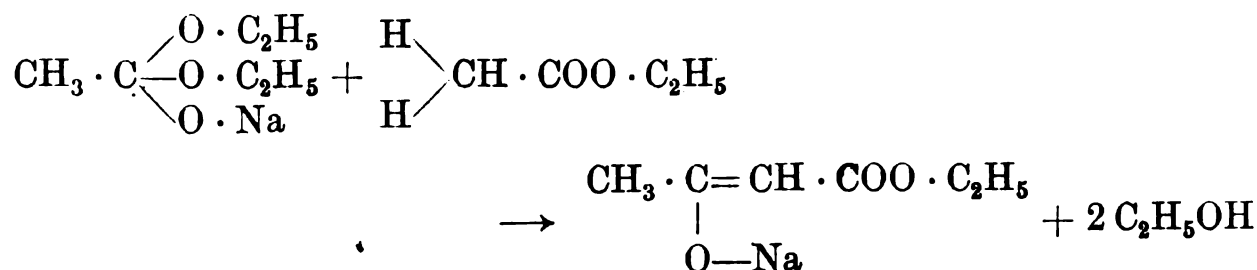


Sie ist nicht sehr beständig, mit Wasser mischbar und gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

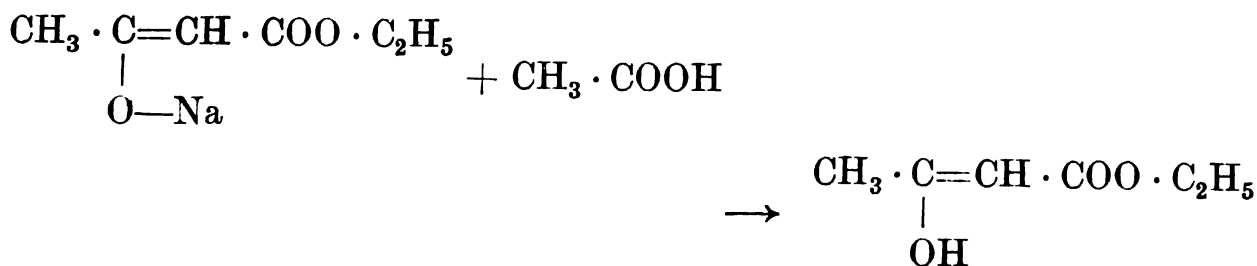
Ihr Äthylester, der Azetessigester, der zu zahlreichen Synthesen Verwendung findet, wird durch Einwirkung von metallischem Natrium oder Natriumalkoholat auf Essigester erhalten. Den Verlauf dieser als *Claisen-Kondensation* bekannten Reaktion kann man sich so vorstellen, daß zunächst Natriumäthylat gebildet wird, welches sich mit einer Molekel Äthylazetat verbindet:



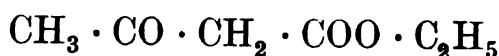
Dieses Addukt reagiert mit einer weiteren Molekel Äthylazetat unter Bildung der Natriumverbindung des Azetessigesters:



Wird diese Natriumverbindung vorsichtig mit verdünnter Säure zersetzt, so erhält man die „Enolform“ des Azetessigesters:



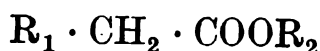
Es ist aber auch eine „Ketoform“ des Azetessigesters bekannt:



Beide Formen befinden sich in einem Gleichgewicht, das sich je nach den vorliegenden Bedingungen zugunsten der einen oder anderen Form verschiebt.

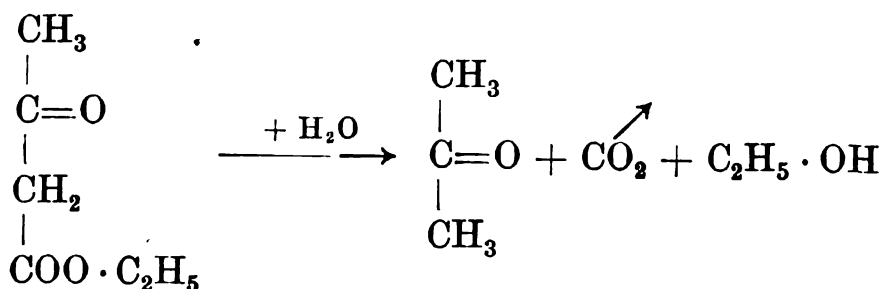
Die Erscheinung, daß zwei isomere Formen durch Bindungswechsel leicht ineinander übergehen und sich in einem chemischen Gleichgewicht miteinander befinden, wird Tautomerie genannt, wenn sich die einzelnen Formen isolieren lassen, und Desmotropie, wenn dies nicht möglich ist, weil die Molekeln zu labil sind.

Der Azetessigester ist der am gründlichsten untersuchte Fall einer Tautomerie. Grundsätzlich kann jeder Ester des allgemeinen Typs



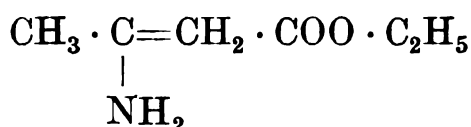
in ein Enol übergehen, wenn R_1 entweder eine Keto- oder eine Zyan- gruppe darstellt.

Als Keton reagiert der Azetessigester mit Zyanwasserstoff, Hydroxylamin oder Natriumbisulfit unter Bildung des entsprechenden Zyanhydrins, Oxims bzw. Bisulfits. Bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure wird Azeton, Äthylalkohol und Kohlendioxyd erhalten:



Andererseits entsteht bei der Umsetzung von Azetessigester mit metallischem Natrium ein Alkoholat mit der Gruppe $-\text{ONa}$ am β -Kohlenstoff-

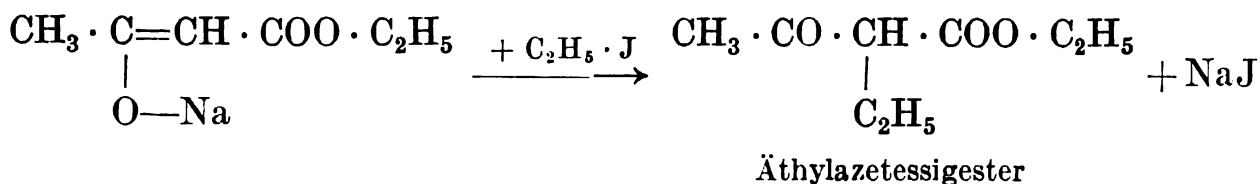
atom. Mit Ammoniak reagiert Azetessigester gleichfalls eindeutig im Sinne der Enolform unter Bildung einer ungesättigten Verbindung, des β -Aminokrotonsäureesters:



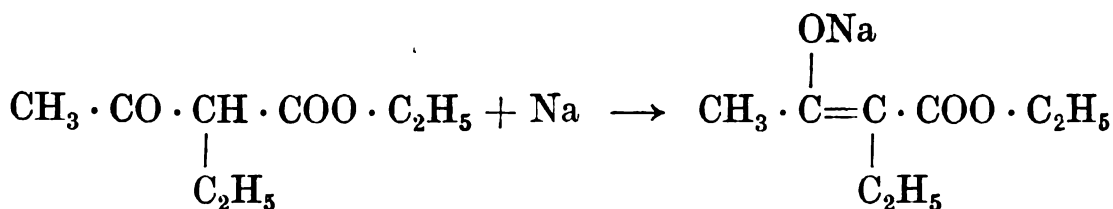
Die Zahl der experimentellen Beweise für die Existenz der beiden tautomeren Formen des Azetessigesters ließe sich noch beliebig erweitern. Es sind auch analytische Methoden bekannt, die es gestatten, den unter den jeweiligen Bedingungen vorliegenden Anteil der Enolform exakt zu ermitteln. Danach ergibt sich für Azetessigester unter Normalbedingungen ein Gehalt an Enolform von etwa 7...8%. Es sind durch Destillation aus einem Quarzkolben im Vakuum die beiden Formen voneinander zu trennen.

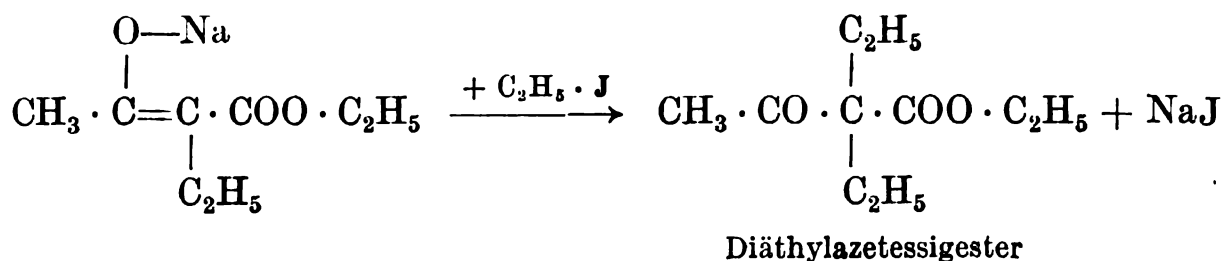
Das chemische Verhalten des Azetessigesters wird durch die Reaktionsfähigkeit der beiden Wasserstoffatome der zwischen den Carbonylgruppen befindlichen Methylengruppe und durch die Möglichkeit zu enolisieren bestimmt. Ganz allgemein erhöhen elektronegative Gruppen die Reaktionsfähigkeit unmittelbar benachbarter Methylengruppen im Sinne einer größeren Beweglichkeit der Wasserstoffatome. So sind z.B. die Wasserstoffatome des Malonsäurediäthylesters genau so beweglich wie die der Methylengruppe des Azetessigesters.

Die vorhin erwähnte Natriumverbindung ist sehr reaktionsfähig. So kann das Natrium durch Erhitzen mit Alkylhaliden leicht durch Alkylgruppen ersetzt werden:

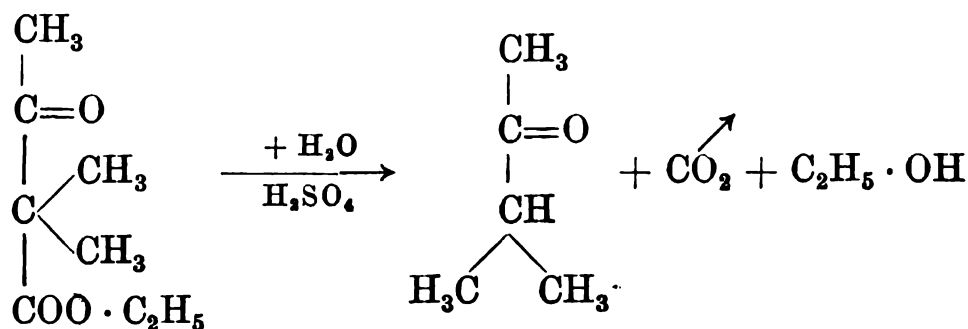


Die sich bildenden Alkylverbindungen liegen jedoch in der Ketoform vor. Das verbleibende Wasserstoffatom der Methylengruppe kann in der gleichen Weise nach Bildung einer zweiten Natriumverbindung durch eine Alkylgruppe substituiert werden, z. B.

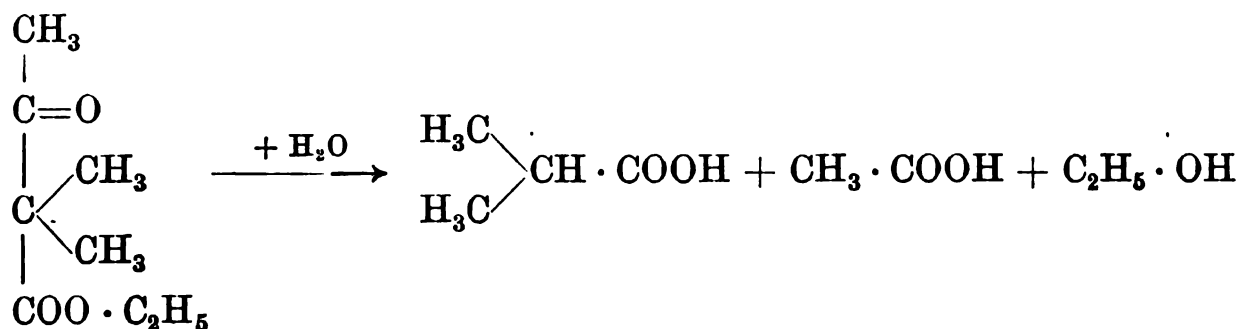




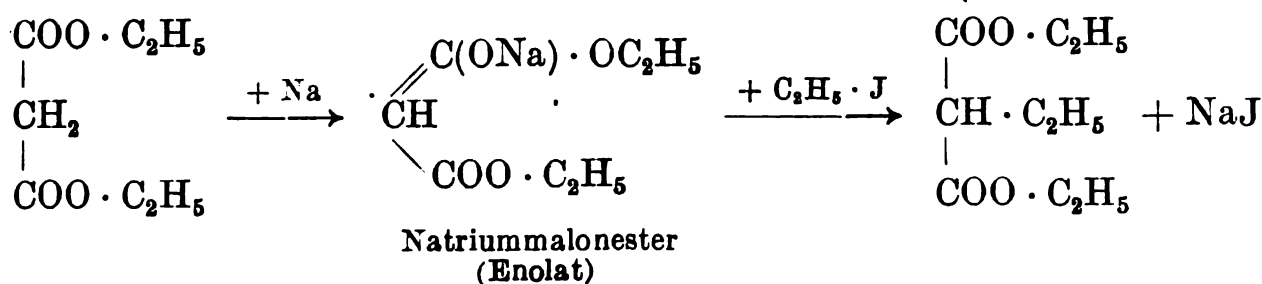
Durch Einwirkung von verdünnten Säuren oder Alkalien werden die alkylsubstituierten Azetessigesterderivate in Ketone oder in Säuren gespalten. So entsteht z.B. aus Dimethylazetessigester bei Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure Isopropylketon:

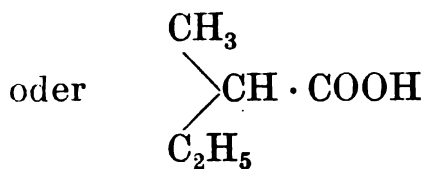
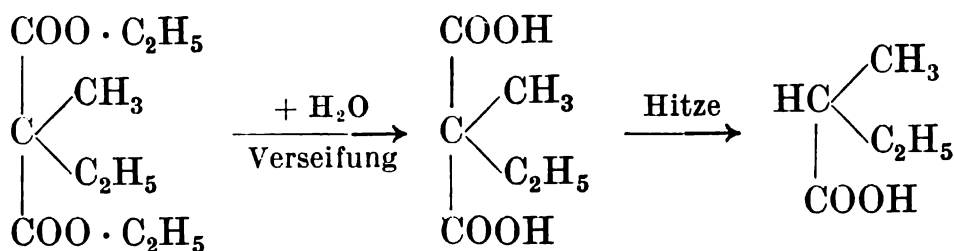
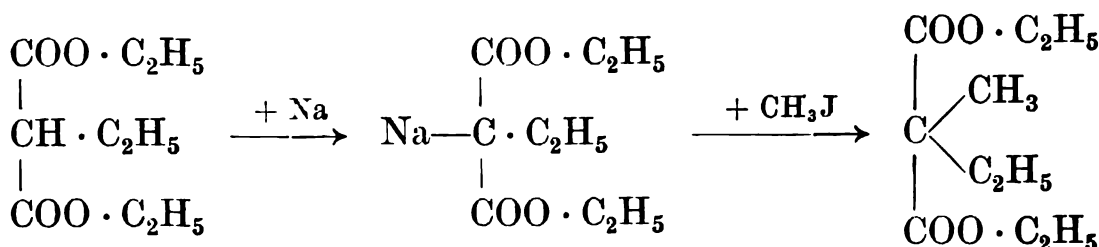
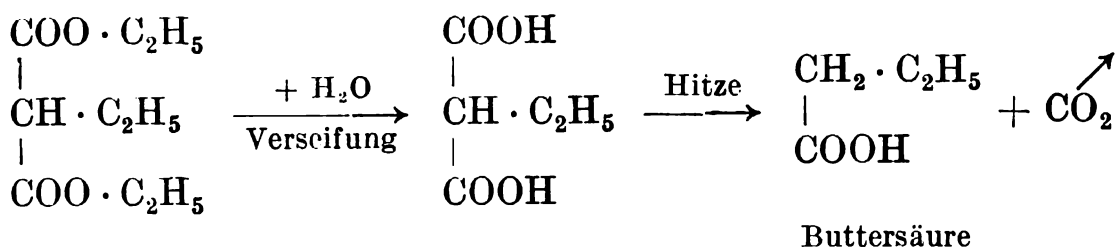


während bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge Isobuttersäure erhalten wird:



Es ist leicht einzusehen, daß durch Wahl entsprechender Alkylverbindungen auf diesem Wege viele Säuren und Ketone präparativ zugänglich sind. Darüber hinaus kann Azetessigester auch zu Synthesen zahlreicher zyklischer Verbindungen herangezogen werden. Ähnliche Möglichkeiten zu Synthesen gibt der Malonsäurediäthylester, z.B.:





Methyl-äthyl-essigsäure oder Isovaleriansäure

19. Kohlenhydrate

Unter der Bezeichnung Kohlenhydrate wird eine Gruppe von organischen Verbindungen zusammengefaßt, in denen Wasserstoff und Sauerstoff sich im gleichen Verhältnis wie im Wasser befinden. Zu den Kohlenhydraten gehören die in der Natur weitverbreiteten und physiologisch wichtigen Zucker sowie die Stärke und die Zellulose.

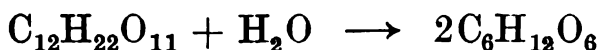
Sie lassen sich wie folgt einteilen:

a) Monosaccharide: Pentosen $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ und Hexosen $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

Diese sind nicht zu kleineren Zuckermolekeln hydrolysierbar. Hierher gehören z. B. die wichtigen Zucker Glukose und Fruktose.

b) Disaccharide: $C_{12}H_{22}O_{11}$

Durch Hydrolyse können alle Disaccharide in Monosaccharide aufgespalten werden:



Zu dieser Gruppe gehören der Rohrzucker (Saccharose), die Maltose (Malzzucker) und die Laktose (Milchzucker).

c) Polysaccharide: $(C_6H_{10}O_5)_n$

Polysaccharide sind zu Di- und Monosacchariden hydrolysierbar:



Wichtige Vertreter dieser Gruppe sind die Stärke und die Zellulose.

Die Di-, Tri- und Tetra-Saccharide werden, um sie von den höheren Gliedern abzugrenzen, auch unter der Bezeichnung Oligosaccharide (oligo = wenig) zusammengefaßt.

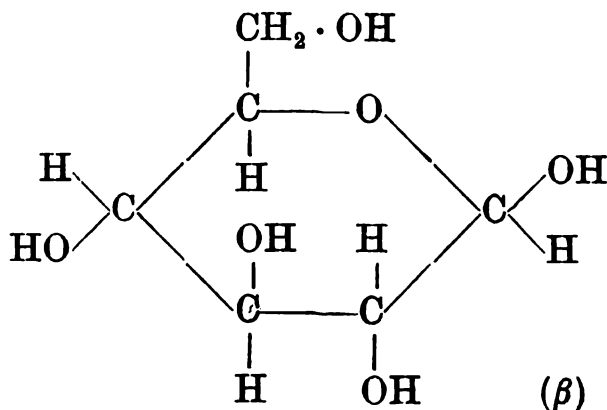
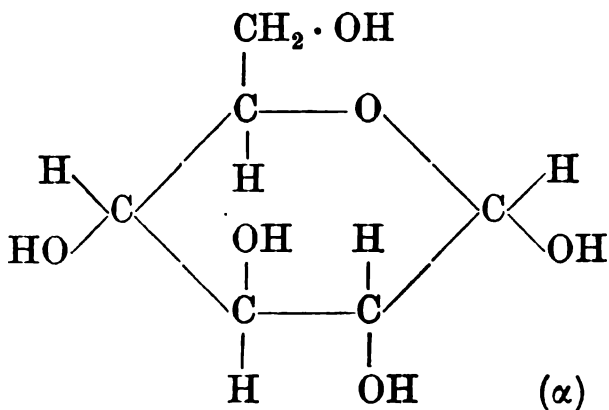
Allgemein bezeichnet man die Zucker nach Anzahl ihrer Kohlenstoffatome als Triosen, Tetrosen, Pentosen usw. Da alle Zucker entweder Oxyaldehyde oder Oxyketone sind, spricht man von Aldosen bzw. Ketosen. Den Aldosen kommt dabei die größere Bedeutung zu.

a) Monosaccharide

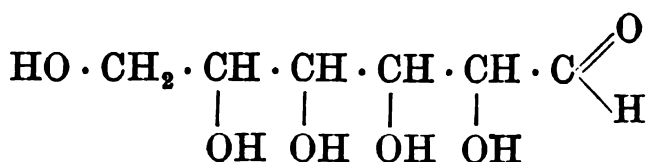
Als wichtigster Vertreter der Monosaccharide soll die Glukose (Traubenzucker oder Dextrose) näher beschrieben werden.

Die d-Glukose ist eine Aldohexose, die in zwei cis-trans-isomeren Formen vorkommt.

Die cis-Form wird mit α , die trans-Form mit β bezeichnet.



Neben dieser Ringformel der Glukose ist eine Kettenformel in Gebrauch:



Die Ring- und die Kettenstruktur mit der Aldehydgruppe gehen leicht ineinander über (Desmotropie).

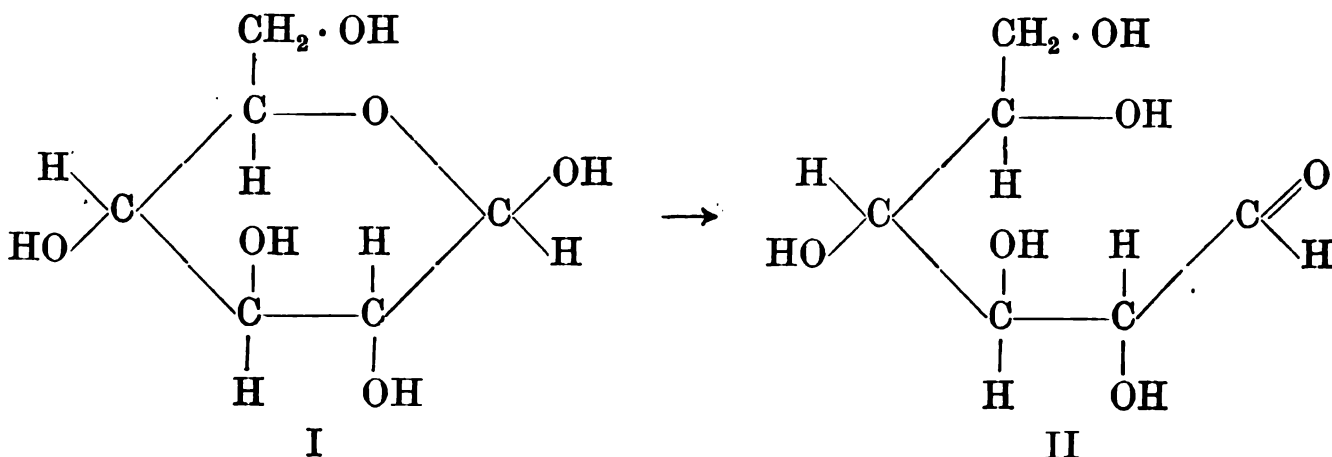
Die Aldoform erklärt die Reduktionswirkung der Zucker und ihr Umsetzungsvermögen mit Phenylhydrazin usw. (siehe unten).

Glukose kommt in zahlreichen Pflanzen vor. Sie kristallisiert mit einer Molekel Wasser. Das Hydrat schmilzt bei 86°C, die wasserfreie Verbindung bei 146°C. Glukose löst sich leicht in Wasser und schmeckt süß, aber weniger als der Rohrzucker. Die Ebene des polarisierten Lichtes wird von der Lösung nach rechts gedreht.

Die Glukose hat gemäß der entwickelten Formel fünf alkoholische Oxy-Gruppen, was durch die Existenz eines Penta-azetylderivates und eines Penta-methyläthers erwiesen ist. Weiter zeigt die Glukose mehrere Aldehydreaktionen; so reduziert sie *Fehlingsche* Lösung und gibt Oxime, Hydrazone, Zyanhydrine usw. Sie addiert aber weder Bisulfit noch Ammoniak. Dieses Verhalten findet seine Erklärung mit der Annahme eines inneren Halbazetals (Azetale und Halbazetale siehe Reaktionsschema der Aldehyde). Es können danach nur solche Aldehydreaktionen stattfinden, denen eine Ringspaltung, also eine Aufspaltung des Halbazetals vorausgeht.

I. Glukose in zyklischer Halbazetalform

II. Glukose in offener Form (aktive Aldehydgruppe).



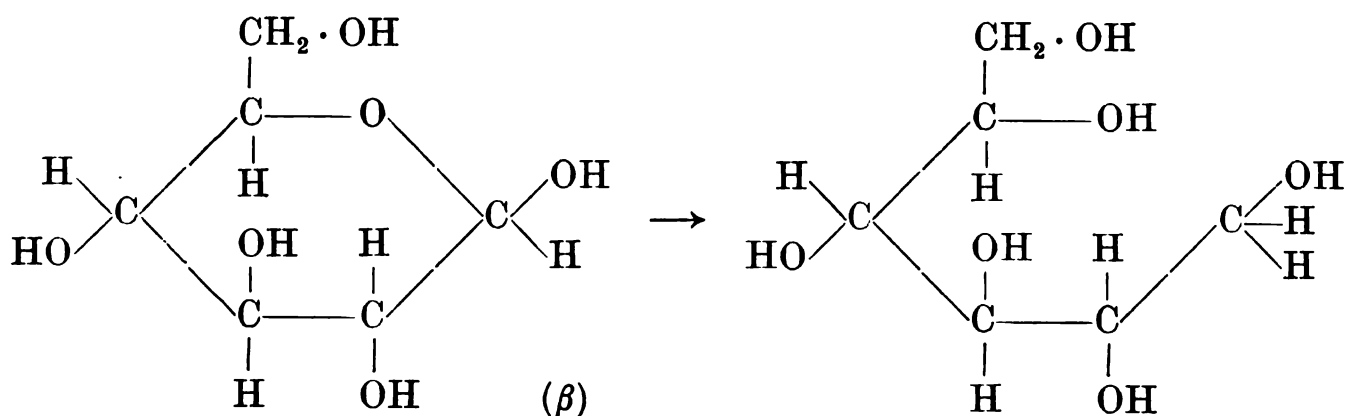
Durch milde Oxydation erhält man eine einbasische Säure mit sechs Kohlenstoffatomen, die Glukonsäure, was beweist, daß die Karbonyl-

gruppe einer Aldehydgruppe angehört. Oxydiert man weiter, so erhält man eine zweibasische Säure, die Zuckersäure, deren Karboxyl aus der primären Alkoholgruppe hervorgegangen ist. Es bleibt noch die chemische Gleichartigkeit und der sekundäre Charakter der übrigen vier Oxygruppen zu klären. Dazu kann die Umsetzung von zwei Molekeln Phenylhydrazin mit Glukosephenylhydrazon herangezogen werden.

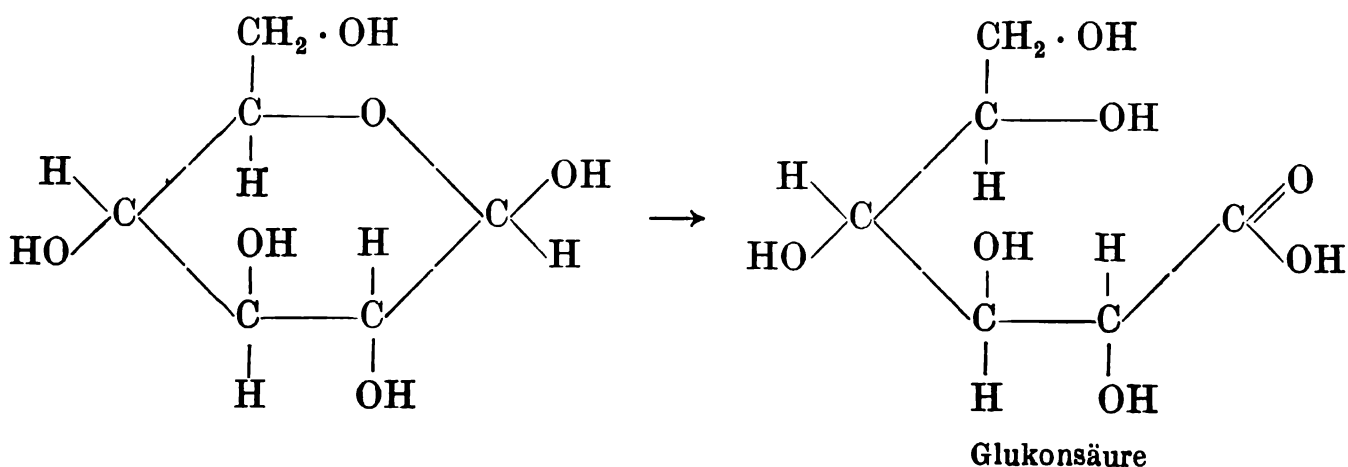
Dabei reagiert das Glukosephenylhydrazon zunächst mit einer Molekel Phenylhydrazin, wobei die der Hydrazongruppierung nächstgelegene sekundäre Alkoholgruppe zum Keton oxydiert wird. Mit einer weiteren Molekel wird dann Glukose-osazon gebildet. Die Gleichartigkeit der vier Oxygruppen kann durch Umsetzung zum entsprechenden Kohlenwasserstoff bewiesen werden.

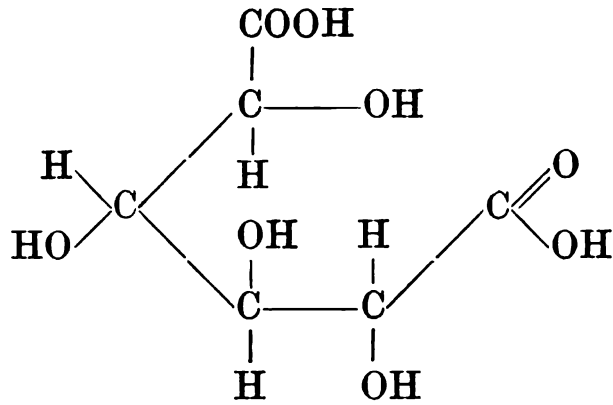
Formelmäßiger Überblick der Reaktionen zum Konstitutionsbeweis der Glukose:

1. Reduktion der Glukose zum entsprechenden sechswertigen Alkohol, dem Sorbit:



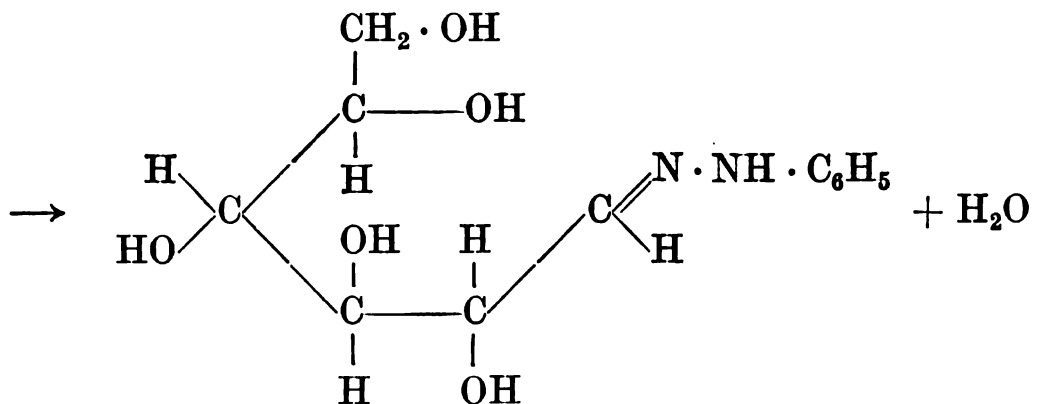
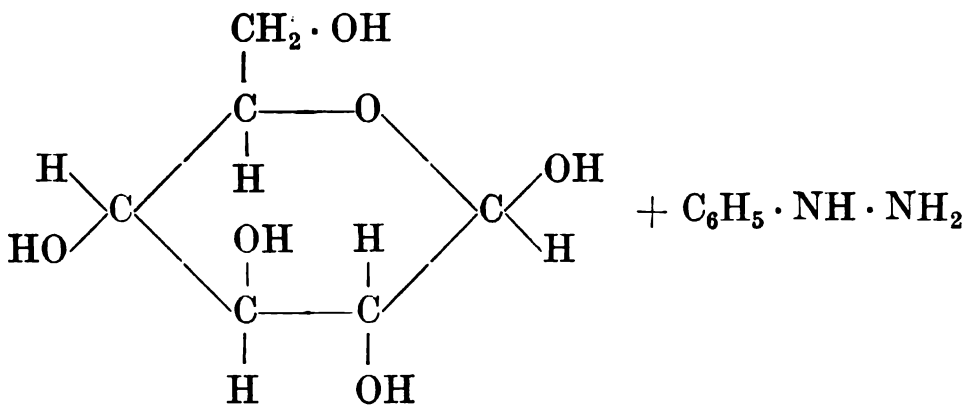
2. Oxydation der Glukose zur zweibasischen Zuckersäure über die Glukonsäure als Zwischenprodukt:



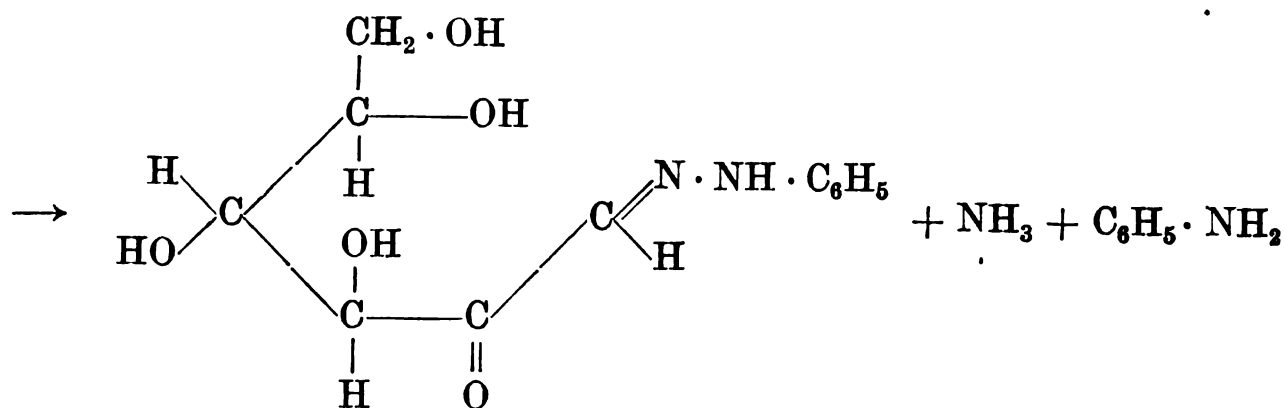
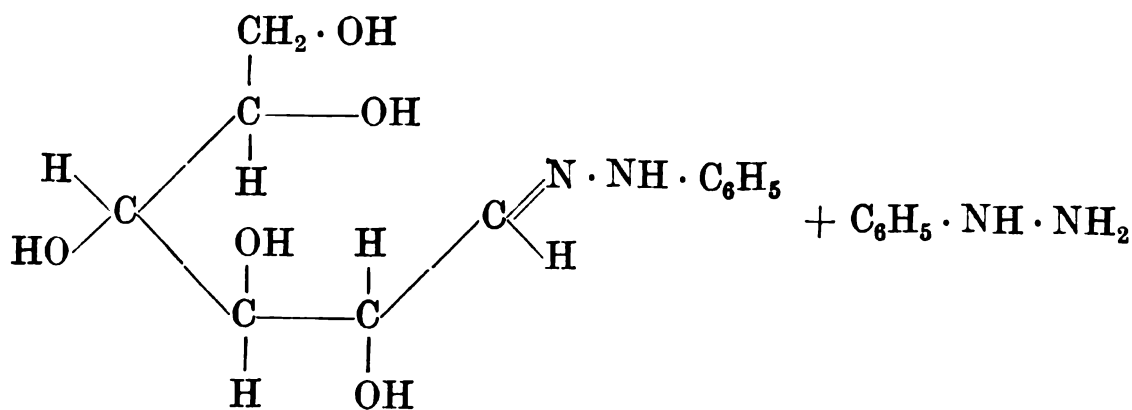


Zuckersäure

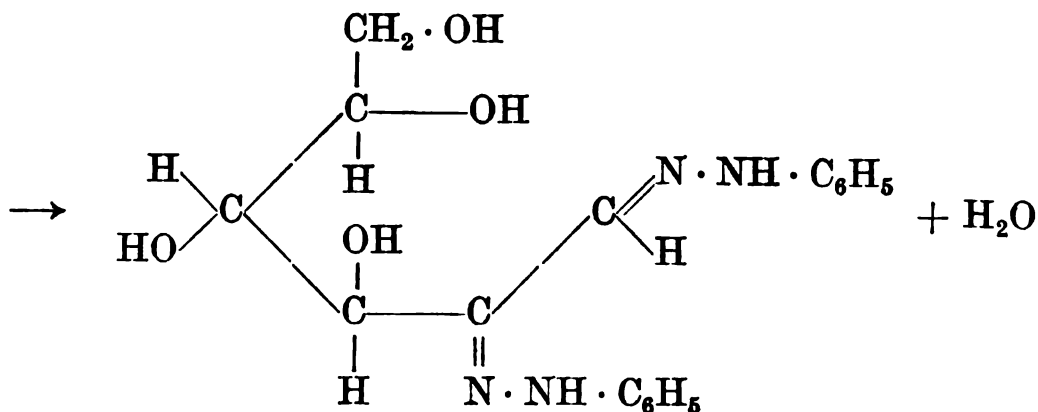
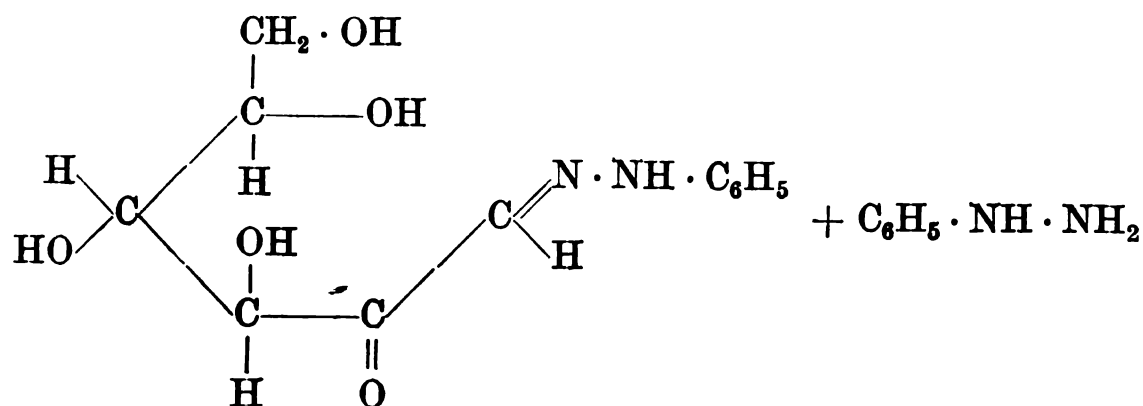
3. Reaktion der Glukose mit Phenylhydrazin zum Glukosephenylhydrazon:



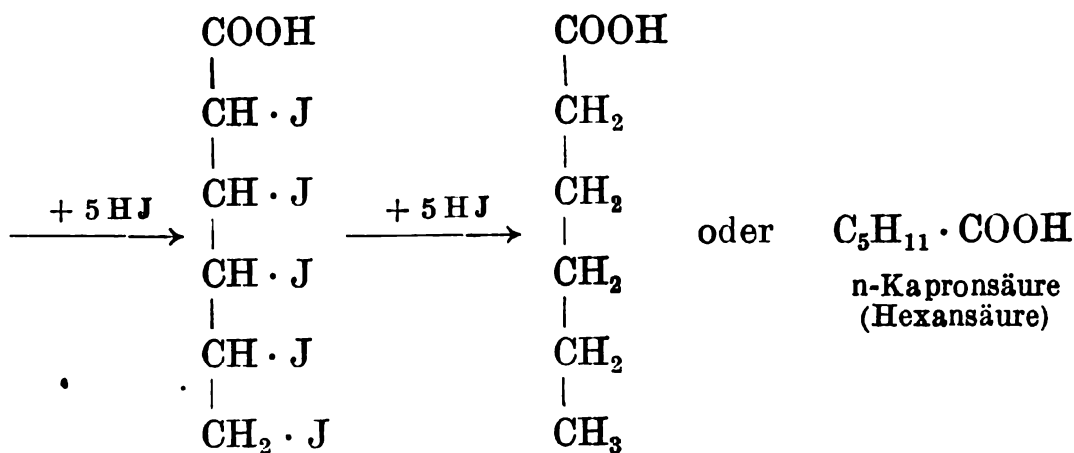
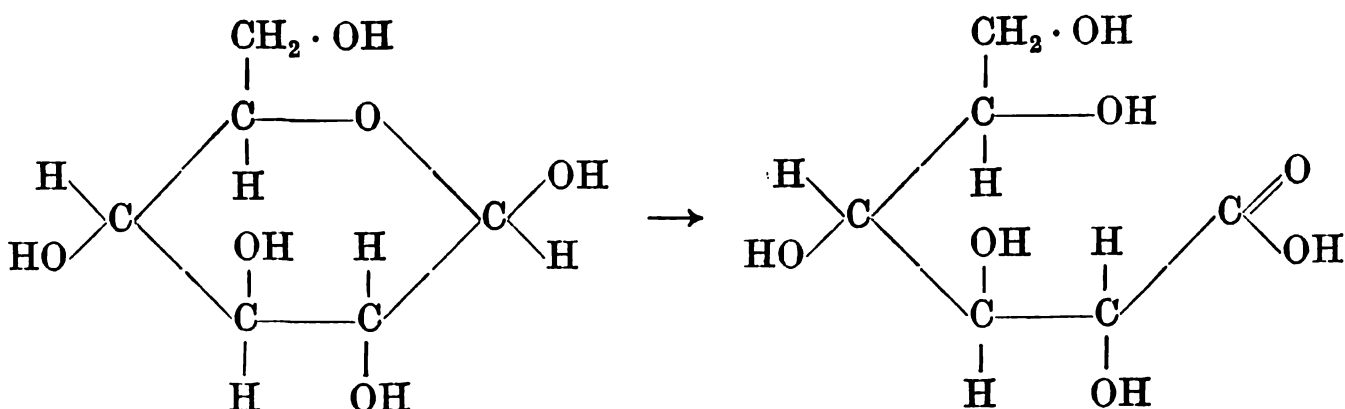
Läßt man nun auf dieses Glukosephenylhydrazon weiter Phenylhydrazin einwirken, so wird zunächst die Ketoverbindung erhalten. In diesem Stadium wirkt das Phenylhydrazin dehydrierend, indem es selbst zu Anilin und Ammoniak hydrierend gespalten wird.



Diese Ketoform reagiert mit einer weiteren Molekel Phenylhydrazin zum Osazon:

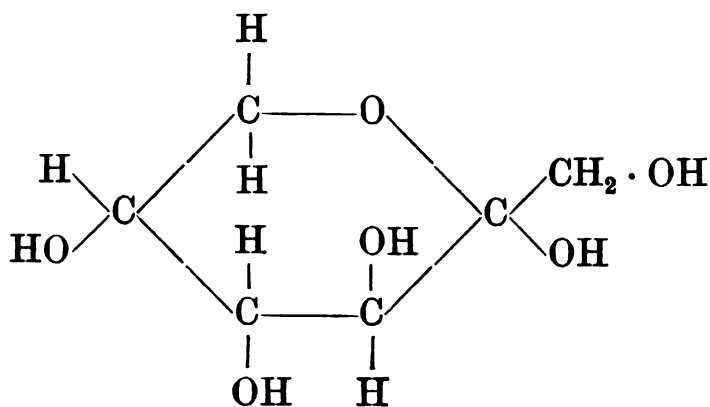


Daß eine solche Kohlenstoffkette vorliegt, wird durch Oxydation der Glukose zur Glukonsäure und nachfolgende Reduktion mit Jodwasserstoff, die zur n-Kapronsäure (s. S. 36) führt, bewiesen.

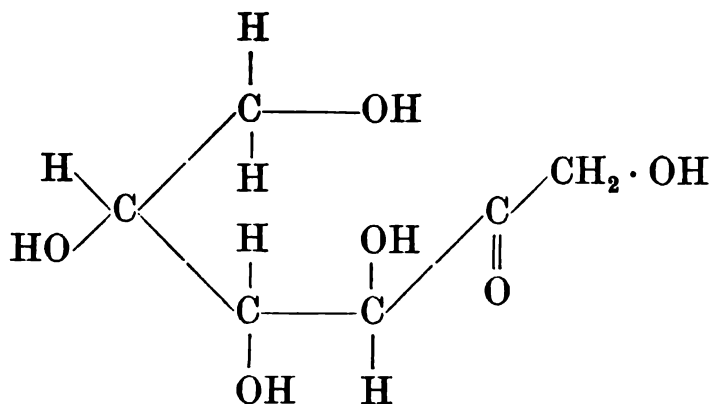


Fruktose (Fruchtzucker oder Lävulose):

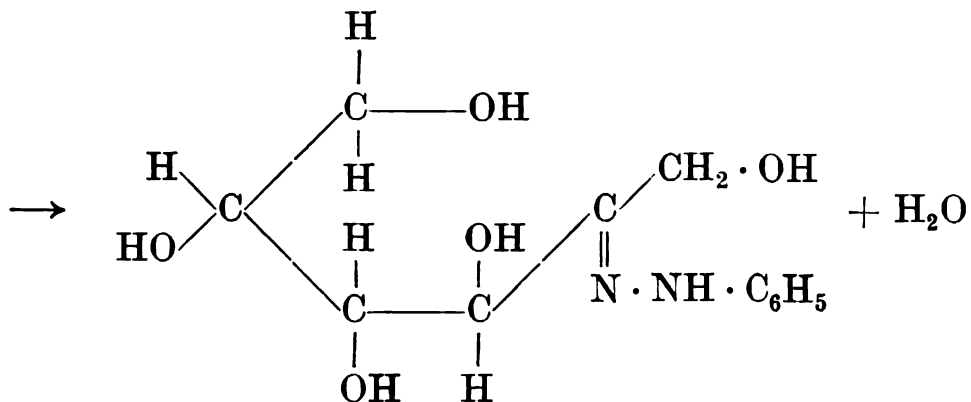
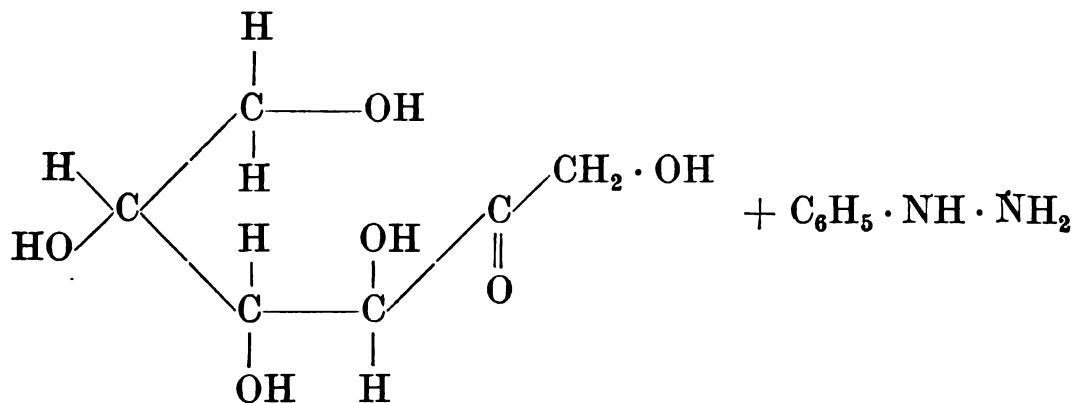
Dieser Zucker kommt zusammen mit Glukose in vielen Fruchtsäften und im Honig vor. Ferner entsteht Fruktose in gleichen Mengen wie Glukose bei der Hydrolyse des Rohrzuckers. Fruktose bildet wasserfreie Kristalle, die bei 95°C schmelzen und leicht wasserlöslich sind. Sie ist linksdrehend und muß, da sie konfigurativer der d-Reihe zugehört, als (—) d-Fruktose bezeichnet werden (vgl. Stereoisomerie der Oxy Säuren). Sie enthält wie Glukose 5 alkoholische Hydroxyle, aber nicht wie diese eine Aldehyd-, sondern eine Ketogruppe (Keto hexose).



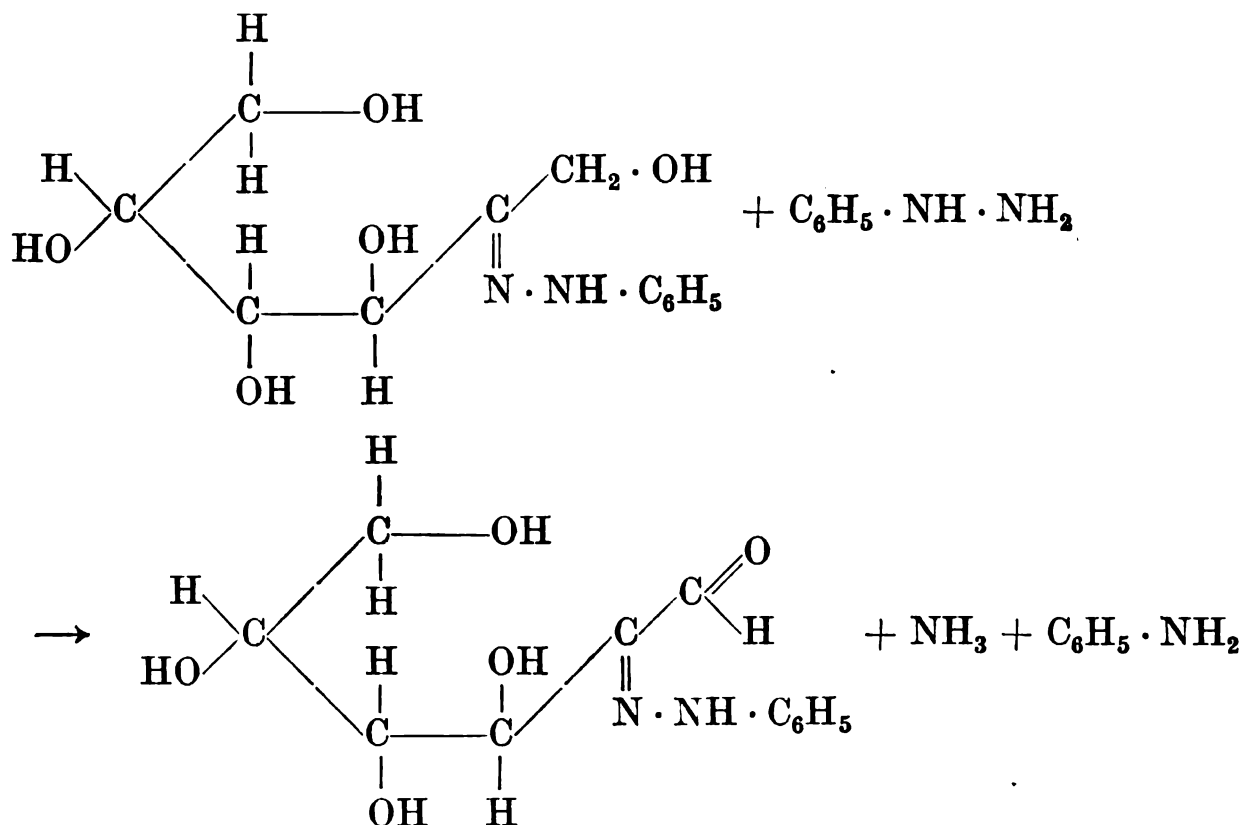
bzw.



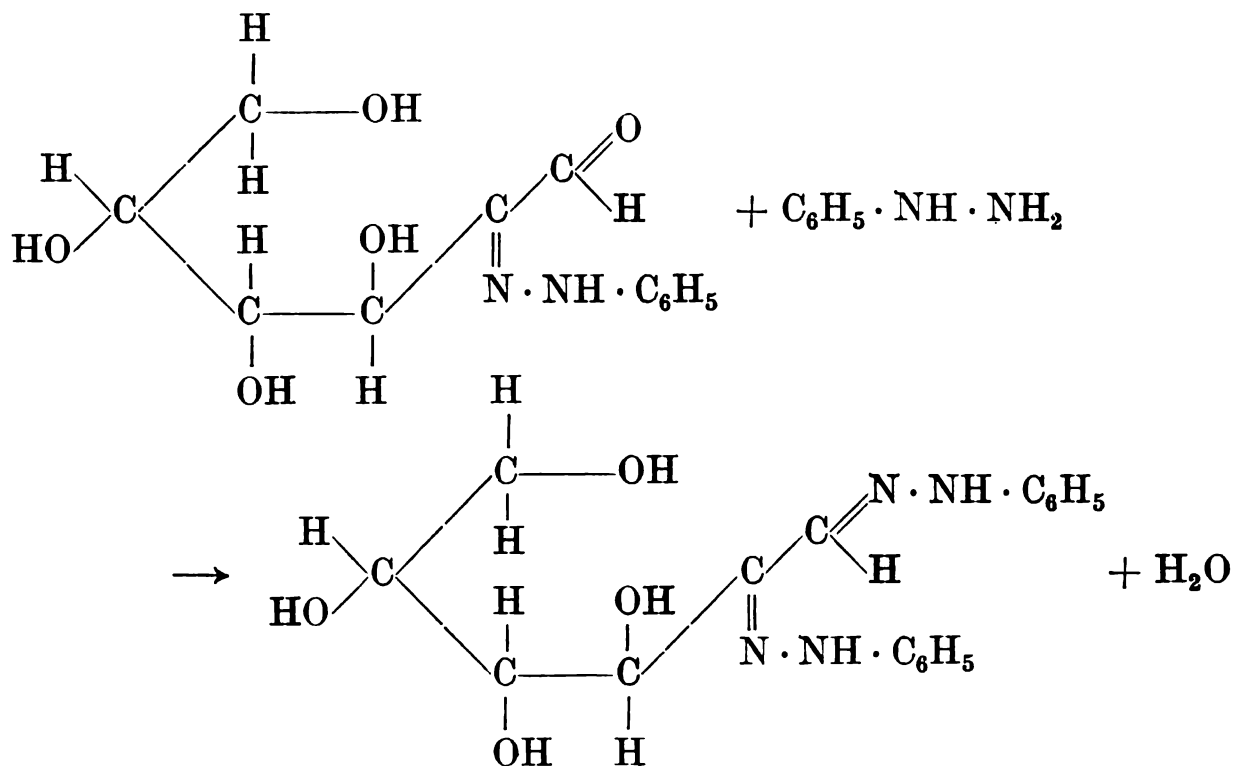
Das aus einer Fruktosemolekel mit einer Molekel Phenylhydrazin entstehende Fruktosephenylhydrazon ist verschieden vom Glukosephenylhydrazon (vgl. dieses):



Eine zweite Molekel Phenylhydrazin oxydiert (dehydriert) die nächststehende primäre Alkohol- zur Aldehydgruppe,

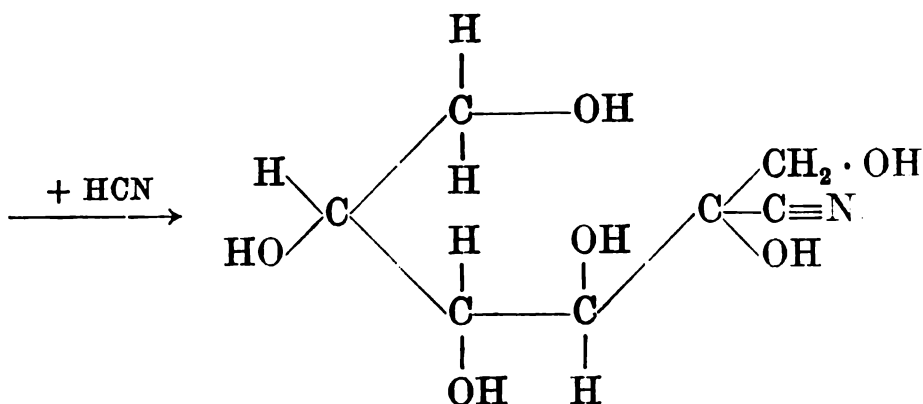
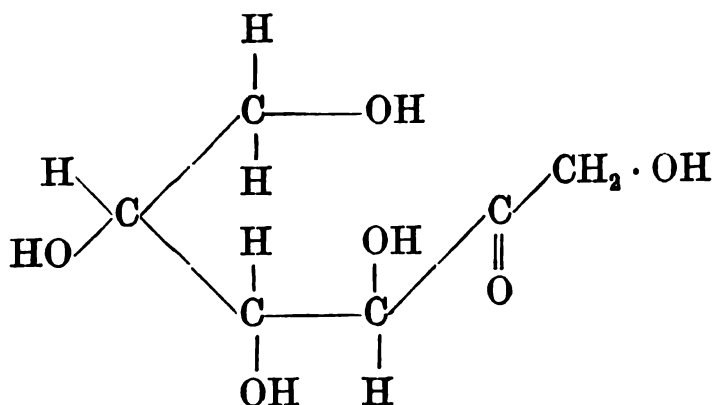


die nun mit einer weiteren Molekel Phenylhydrazin reagiert. Das so gebildete Fruktoseosazon ist mit Glukoseosazon identisch.

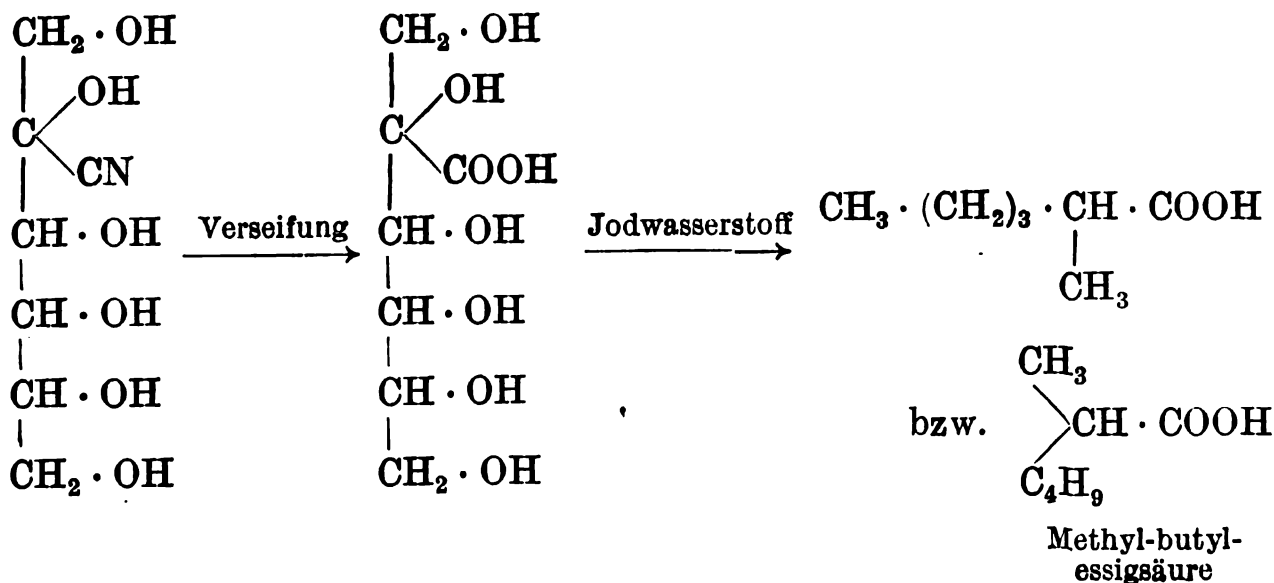


Daß die Ketogruppe in der angegebenen Stellung sitzt, geht auch aus folgender Reaktionsfolge hervor.

Man lagert an Fruktose Blausäure an, verseift das entstandene Zyanhydrin zur Säure und setzt diese mit Jodwasserstoff um. Das Endprodukt dieser Reaktion ist die Methyl-butyl-essigsäure.



oder



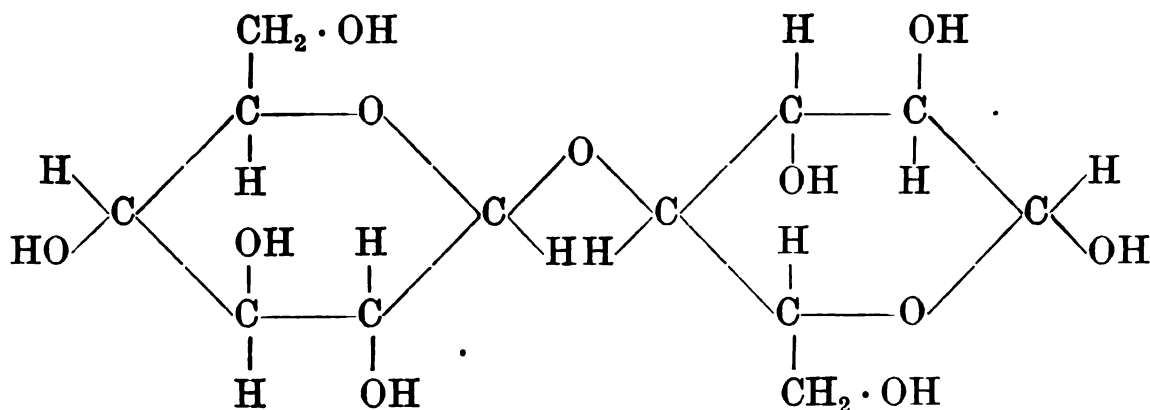
b) Disaccharide

Die Verbindungen dieser Gruppe können als Äther (siehe diese) aus zwei Monosaccharidmolekeln aufgefaßt werden. Sie lassen sich dementsprechend leicht hydrolytisch aufspalten, und zwar entweder durch Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Enzyme wie Invertase oder Maltase. Das wichtigste Disaccharid ist der Rohr- oder Rübenzucker (in der Wissenschaft Saccharose genannt) aus dem Zuckerrohr und der Zuckerrübe. Es kommt auch in anderen Pflanzen als Reservekohlenhydrat vor. Bei der Hydrolyse zerfällt die Saccharose in ihre Bausteine Glukose und Fruktose (zu gleichen Teilen). Dieses Gemisch nennt man Invertzucker. Die Darstellbarkeit eines Okta-azetylderivates und das Fehlen des Reduktionsvermögens sowie aller anderen Aldehyd- bzw. Ketonreaktionen weisen darauf hin, daß von der Glukose die Aldehyd- und von der Fruktose die Ketongruppe an der Verknüpfung beteiligt sind.

c) Polysaccharide

Ihre wichtigsten und in der Natur am weitesten verbreiteten Vertreter sind die Zellulose und die Stärke. Erstere ist Gerüstsubstanz und letztere Reservekohlenhydrat und gleichzeitig erstes faßbares Produkt der Assimilation der Kohlensäure in den Pflanzen.

Zellulose. Zellulose bildet das Material der pflanzlichen Zellwände, den Hauptbestandteil des Holzes, des Hanfes und anderer pflanzlicher Fasern. Ihre reinste Form ist die aus Samenhaaren bestehende Baumwolle. Die Hydrolyse der Zellulose liefert über niedere Polysaccharide (Dextrine) hinweg Zellobiose, ein aus zwei Molekeln β -Glukose bestehendes Disaccharid folgender Konstitution:



Führt man die Hydrolyse weiter, so wird schließlich Glukose erhalten. Die β -glukosidische Verknüpfung gibt umstehende Teilformel wieder:

Die Glukoseketten können eine beträchtliche Länge erreichen, nach *Staudinger* bis zu 3000 Glukosemolekeln, also 1500 Zellobiosemolekeln.

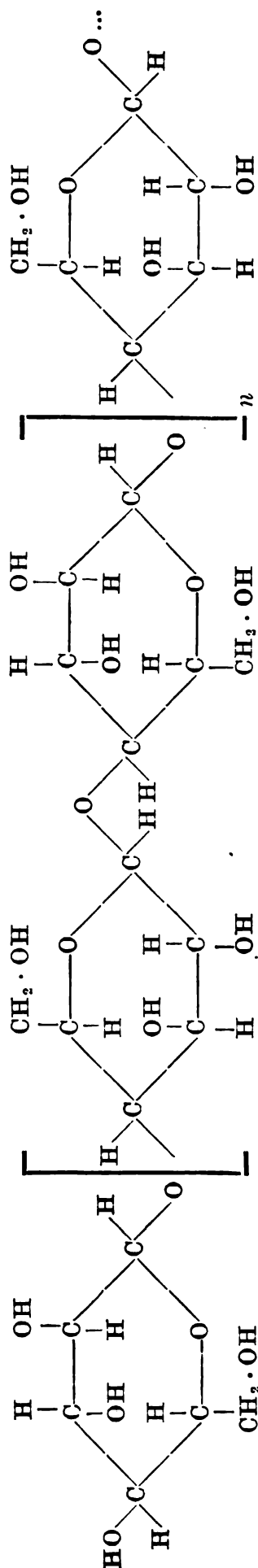
Zellulose bildet farblose durchsichtige Fasern, deren Feinbau von ihrer Herkunft abhängt. Sie nimmt leicht Feuchtigkeit aus der Luft auf und wird durch Hitze, ohne zu schmelzen, zersetzt. Gegen chemische Angriffe ist Zellulose verhältnismäßig beständig, was durch ihre Verwendbarkeit als Filterpapier belegt wird. Die chemischen Eigenschaften ergeben sich aus ihrer Struktur.

Danach enthält die Zellulose auf je 6 Kohlenstoffatome 3 freie Hydroxylgruppen. Dementsprechend wird mit Salpetersäure ein Trinitrat und mit Essigsäureanhydrid ein Triazetat erhalten.

Mit stärkeren Alkalien verbindet sich Zellulose in einer Weise, daß bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff lösliche Verbindungen entstehen, die zugleich Salze und Ester, die zweibasischen Xanthogensäureester sind, aus denen die Zellulose in Form von Fasern (Kunstseide, Zellwolle) oder Folien (Zellophan) regeneriert wird.

Die verschiedenen Verfahren zur Erzeugung von Kunstseiden beruhen alle im Prinzip darauf, daß Zelluloselösungen durch sehr feine Düsen in geeignete Fällbäder gepreßt werden (Spinnprozeß). Geeignete Lösungen erhält man auch durch Auflösen von Zellulose in *Schweitzers* Reagenz (Kupferoxydammoniak). Verdünnte Schwefelsäure im Fällbad bildet Kupfer und Ammoniumsulfat und macht die Zellulose wieder frei (Kupferseide).

Der weitaus größte Teil der Kunstseide wird nach dem sogenannten Viskoseverfahren hergestellt. Man überführt dazu die Zellulose in das Natriumsalz des Xanthogensäureesters, das eine dickflüssige Lösung, „Viskose“, gibt, aus der die Zellulose durch Schwefelsäure gefällt werden kann. Nach diesem Verfahren wird auch der größte Teil der Zellwolle hergestellt, indem man den aus der Düse austretenden Kunstseidefaden in etwa 3–15 cm



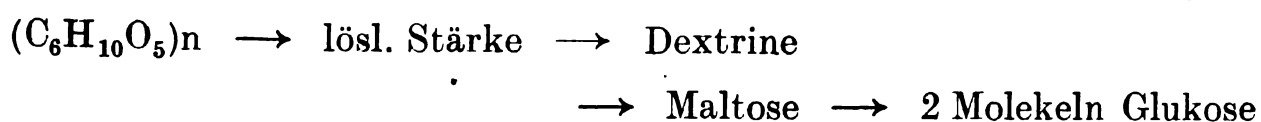
lange Stücke zerschneidet, um diese dann in der gleichen Weise wie Wolle und Baumwolle zu Garnen zu verarbeiten.

Auch *Zellulosederivate* werden zur Herstellung künstlicher Seiden verwandt. So wird die Chardonnet-Seide durch Auflösen von „Kollodiumwolle“ (ein Gemisch von Zellulosemononitrat und Dinitrat) in Alkohol-Äther und Verspinnen der Lösung in Wasser erhalten. Anschließend wird dann mittels Natriumhydrogensulfid denitriert. Große Bedeutung besitzt auch die Azetatseide. Zu ihrer Herstellung wird Zellulose zunächst in das Triazetat übergeführt; da dieses nicht in erwünschtem Maße in Azeton löslich ist, spaltet man durch Wasserzusatz einen Teil der Azetylgruppen wieder ab und löst dann in Azeton. Versponnen wird meist nach dem sogenannten Trockenspinnverfahren, indem man nach dem Auspressen aus der Düse das Lösungsmittel in geeigneten Heizkanälen verdunstet.

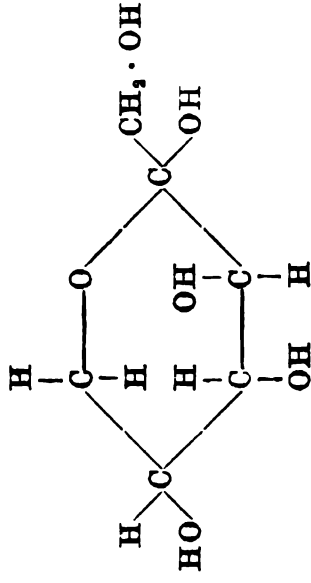
Azetylzellulose wird auch zur Herstellung von Folien verwandt („Zellon“), die in der Fotografie als Filmunterlage dienen. Ein besonderer Vorteil dieser zelluloidartigen Produkte, denen noch Weichmachungsmittel zugesetzt werden, ist ihre Schwerverbrennbarkeit (Sicherheitsfilm). Aus wirtschaftlichen Gründen wird jedoch in der Filmindustrie auch noch das in seinen mechanischen Eigenschaften vorteilhaftere Zelluloid als Unterlage verwendet. Zelluloid wird aus Kollodiumwolle durch Zusatz von Kampfer hergestellt.

Weitere technisch wichtige Produkte aus Zellulose sind Papier, Pergamin, Vulkanfiber, vegetabilisches Pergament (Hydratzellulose) und Schießbaumwolle (Zellulosetrinitrat). Fernerhin spielen verschiedene Nitrierungs- und Azetylierungsgemische eine bedeutende Rolle in der Lack- und Kunststoffindustrie.

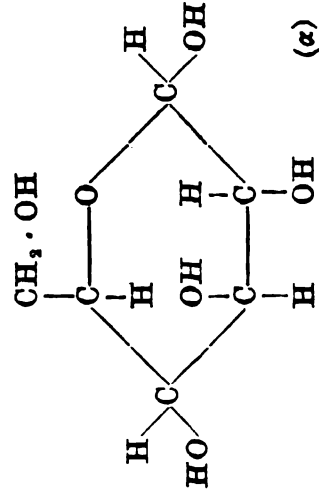
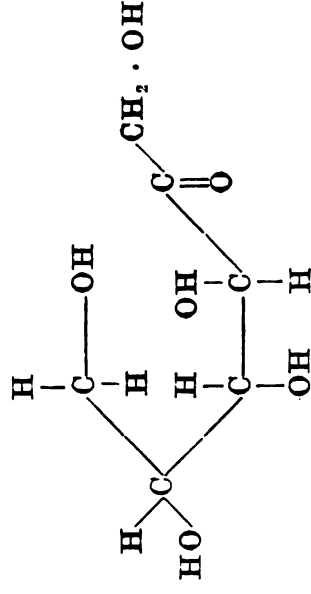
Stärke. Die Stärke gehört nach der Zellulose zu den am meisten verbreiteten Pflanzenstoffen. Sie ist das erste faßbare Assimilationsprodukt aller chlorophyllhaltigen Pflanzen. Durch Umformung vermag die Pflanze alle anderen Naturstoffe aus der Stärke zu bilden. Chemisch gesehen, ist Stärke nicht einheitlich. Sie setzt sich zusammen aus dem Amylopektin der Hülle und der Amylose des Inneren der Stärkekörner. Das Amylopektin ist unlöslich, während die Amylose in heißem Wasser kolloid löslich ist (lösliche Stärke). Das Verkleistern der Stärke beim Erhitzen mit Wasser ist auf das Amylopektin zurückzuführen. Die Hydrolyse der Stärke führt über rechtsdrehende Polysaccharide (Dextrine) zur Glukose, enzymatischer Abbau nur bis zum Disaccharid Maltose:



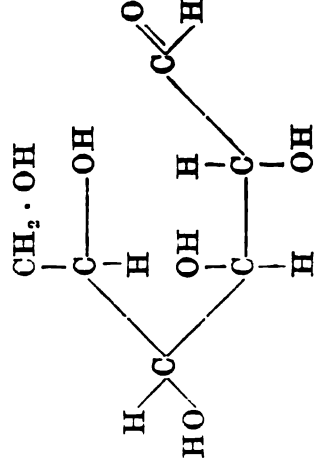
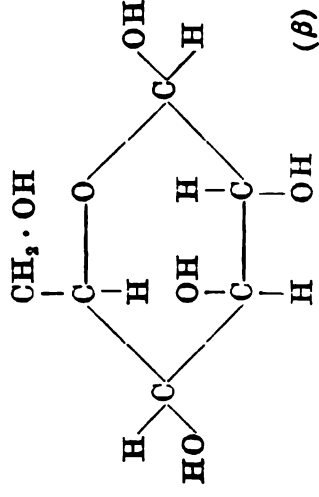
Formelübersicht zum Kohlenhydratkapitel

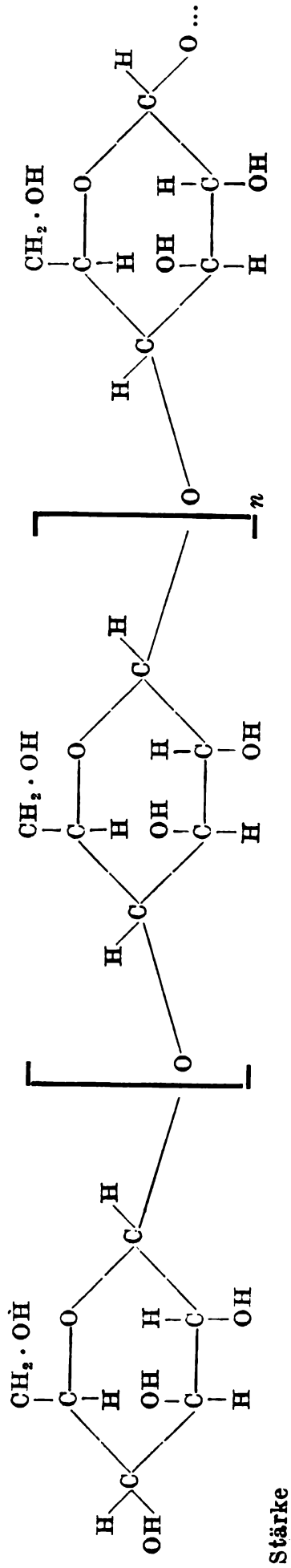
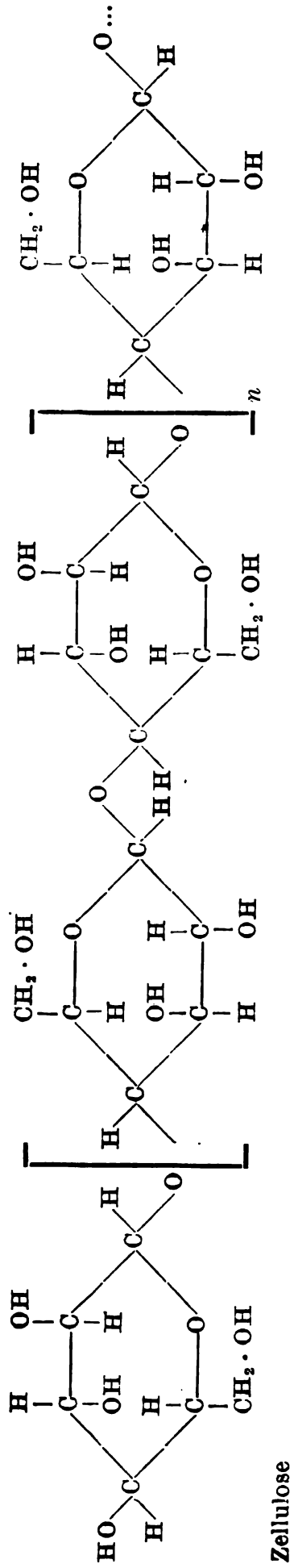


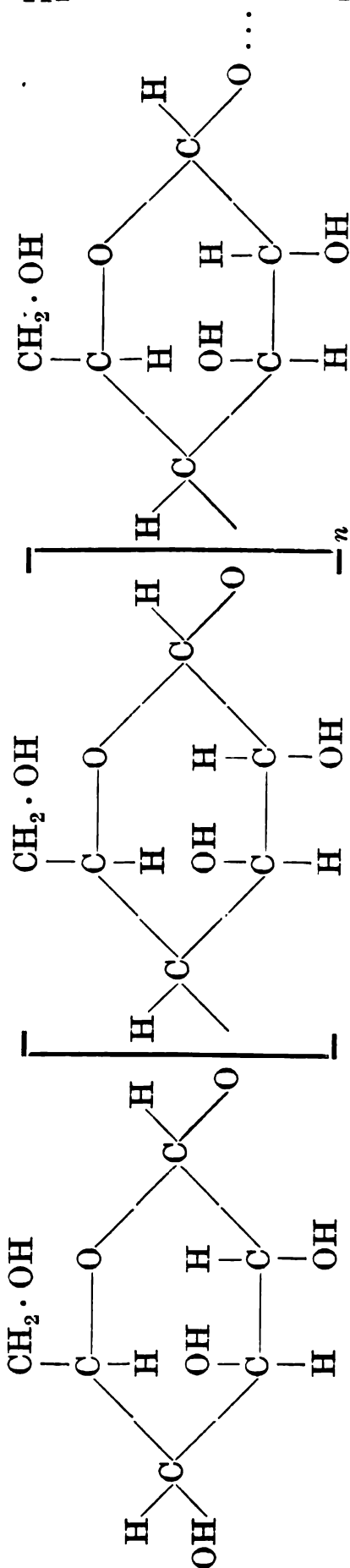
Fructose



Glukose







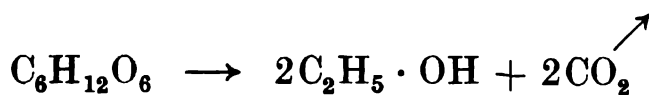
Da Maltose aus zwei α -glukosidisch verknüpften Glukoseresten besteht und bei allen Umsetzungen der Stärke und ihrer Spaltprodukte nie β -glukosidische Bindungen vorgefunden wurden, ist geschlossen worden, daß Stärke aus zahlreichen Glukoseresten, die sämtlich α -glukosidisch verknüpft sind, aufgebaut ist.

Im Gegensatz zur Zellulose vermag Stärke keine Fasern zu bilden, da es den Stärkemolekeln nicht möglich ist, eine gestreckte Lage einzunehmen. Eine Betrachtung der Formel zeigt, daß die Valenzen der Sauerstoffbrücken einen Winkel einschließen; während die Neigung der Glukoseringe zueinander in der Zellulose periodisch (nach oben und unten) abwechselt, ist dies in der Stärke nicht der Fall.

Der Stärke ähnlich ist das Glykogen, auch „Leberstärke“ genannt. Es kommt im Muskel und in der Leber als Reservestoff des tierischen Organismus vor. Der arbeitende Muskel baut Glykogen zu Milchsäure ab (siehe diese). Man nimmt an, daß Glykogen ganz ähnlich wie die Stärke aufgebaut ist, aber stärker verzweigte Molekeln hat.

20. Alkoholische Gärung

Dieser wichtige und chemisch interessante Prozeß ist trotz eifriger Forschungsarbeit bis heute noch nicht völlig geklärt. Natürliche Zucker wie Traubenzucker und Fruchtzucker zerfallen, wenn Hefepilze in ihren verdünnten Lösungen wachsen, in Äthylalkohol und Kohlensäure. Die Reaktion vollzieht sich nahezu quantitativ nach der Gleichung:



Bereits *Pasteur* konnte beweisen, daß die Hefepilze, welche die Gärung einleiten, aus der Luft stammen und daß sterile Zuckerlösungen nicht zur Gärung kommen.

Man neigte lange dazu anzunehmen, daß die Spaltung der Zucker in Alkohol und Kohlensäure unmittelbar zum Lebensprozeß der Hefe gehöre. Erst 1897 konnte *Buchner* mit seinen klassischen Experimenten das Problem lösen. Er zerrieb die Zellen der Hefe mit Quarzsand und gewann durch Auspressen einen zellfreien Saft. Dieser zeigte in vollem Umfang die Fähigkeit, Traubenzucker zu Alkohol und Kohlensäure zu vergären. Es war damit der Nachweis erbracht, daß ein nicht lebendes Substrat („ungeformtes Ferment“) die Spaltung der Zucker katalytisch bewirkt. Es erhielt den Namen Zymase.

Solche von Organismen erzeugten Fermente oder Enzyme, also organische Katalysatoren, werden nach den Stoffen benannt, die sie spalten können. Bei der alkoholischen Gärung ist nach neueren Forschungen nicht nur eine einheitliche Zymase, sondern ein ganzes Fermentsystem wirksam (in diesem auch eine Karboxylase). Die Vergärung der Zucker verläuft nämlich über viele Zwischenstufen. So wird wahrscheinlich zunächst Glukosephosphorsäureester gebildet, der dann über verschiedene niedrigere Phosphorsäureester, über Glyzerinaldehyd, Dioxyazeton, Glyzerinsäure, Brenztraubensäure und Azetaldehyd zu Alkohol und Kohlensäure gespalten wird.

Der glatte Verlauf der Gärung hängt von günstigen Wachstumsbedingungen für die Hefepilze (*Saccharomyces*) ab, zu denen eine Temperatur zwischen 30 und 37°C gehört. Unterhalb 5°C und oberhalb 50°C hört die Gärung auf. Der Zuckergehalt der Gärungs- und Gärflüssigkeiten soll unter 12% liegen, da sonst die Pilze geschädigt werden (Osmosewirkung). Auch die Konzentration des gebildeten Alkohols begrenzt das Wachstum der Pilze. Jedoch unterscheiden sich Heferassen in ihrer Empfindlichkeit; es gibt Weinhefen, die bis zu 20% Alkohol erzeugen können. Auch ausreichende Mengen Nährsalze, wie des Kaliums, Magnesiums und der Phosphorsäure, sowie Stickstoffverbindungen sind für das Wachstum der Hefe erforderlich. Mit ihrer Hilfe baut die Hefe ihr Eiweiß auf, das zur menschlichen Ernährung dienen kann.

Man unterscheidet

- a) obergärige Hefen, die an der Oberfläche der gärenden Flüssigkeit wachsen, und
- b) untergärige Hefen, die am Boden des Gärgefäßes bleiben.

Bei der alkoholischen Gärung bilden sich außer Äthylalkohol zahlreiche Nebenprodukte, wie Azetaldehyd, Glyzerin und das Fuselöl, das Amyl-

alkohole und u.a. wenig Butylalkohol enthält. Das Fuselöl entsteht jedoch nicht aus den Zuckern, sondern aus Aminosäuren des Eiweißes durch reduktive Spaltung.

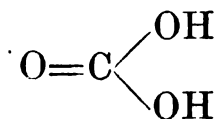
Materialien für die Alkoholgewinnung (Spiritusindustrie) sind die Melasse aus dem Zuckerrohr- und Zuckerrübensaft und die Stärke, wie sie die Natur in Körnerfrüchten und Kartoffeln darbietet.

In Deutschland verarbeitet man vorzugsweise Kartoffeln. Sie werden zunächst durch gespannten Wasserdampf von etwa $140\cdots 150^{\circ}\text{C}$ in einen homogenen Brei verwandelt. Die Zellwandungen der Stärkekörner reißen dabei auf, und die Stärke verkleistert. Die Umwandlung der Stärke in Maltose erfolgt mittels Diastase, einem Ferment, das in reichlicher Menge in keimender Gerste (Malz) vorkommt. Läßt man diesen Verzuckerungsprozeß, in der Technik „Maischen“ genannt, bei etwa $60\cdots 62^{\circ}\text{C}$ verlaufen, so kann er bereits in etwa 30 Minuten vollendet sein. Der entstandenen Maltoselösung (Maische) wird sodann zur Vergärung Hefe zugesetzt.

Der erhaltene Alkohol wird durch wiederholte fraktionierte Destillation sowohl konzentriert als auch von dem höher siedenden Fuselöl befreit. Absoluter Alkohol kann nicht durch Destillation allein erhalten werden, die restlichen Wasseranteile müssen mit wasserentziehenden Mitteln entfernt werden oder durch Zusatz von Benzol, das bei der Destillation ein tiefsiedendes „azeotropisches Gemisch“ von Benzol, Alkohol und Wasser bildet.

21. Derivate der Kohlensäure

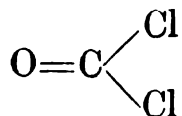
Während die Kohlensäure in der anorganischen Chemie behandelt wird, sollen hier einige ihrer wichtigsten Derivate beschrieben werden. Infolge ihrer Strukturformel:



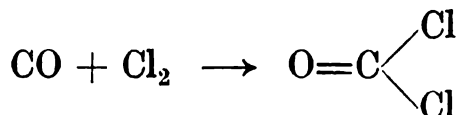
kann sie formal als Oxyameisensäure gelten oder auch als Wasserabspaltungsprodukt (Metasäure) der Orthokohlensäure $\text{C}(\text{OH})_4$, die nur in Form ihrer Ester zu existieren vermag.

Die freie Kohlensäure zerfällt leicht in Kohlendioxyd und Wasser, liefert aber eine beachtliche Anzahl beständiger Derivate.

Ein synthetisch wichtiges Derivat der Kohlensäure ist ihr Dichlorid, das Phosgen:

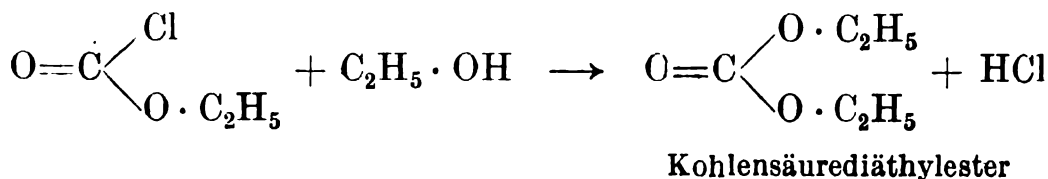
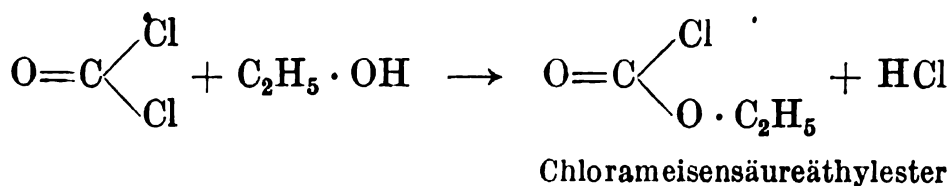


Phosgen wird technisch aus Kohlenoxyd und Chlor bei $100 \cdots 125^\circ\text{C}$ unter der katalytischen Mitwirkung von Licht (daher der Name) oder aktiver Kohle dargestellt:

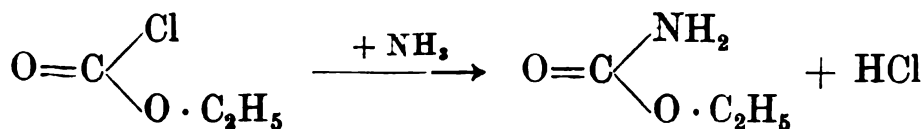


Phosgen ist ein sehr giftiges, erstickend riechendes Gas, das in Benzol gut löslich ist. Es zeigt die für ein Säurechlorid typischen Reaktionen. Mit Wasser, in dem es nur schwer löslich ist, reagiert es unter Bildung von Salzsäure und Kohlensäure.

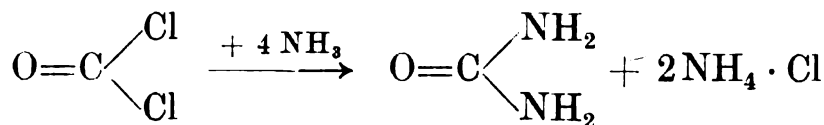
Durch Einwirkung von Phosgen auf Alkohol in der Kälte entsteht Chlorkohlensäureäthylester, auch Chlorameisensäureäthylester genannt, während sich in der Hitze Kohlensäurediäthylester bildet:



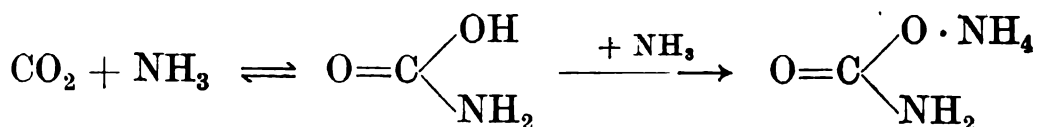
Die Chlorkohlensäureester setzen sich mit Ammoniak leicht zu Esteramiden der Kohlensäure um, die wegen ihrer nahen Beziehung zum Harnstoff (Urea) Urethane heißen. Sie können als Ester der in freiem Zustand nicht bekannten Karbaminsäure (Halbamid der Kohlensäure) $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ betrachtet werden:



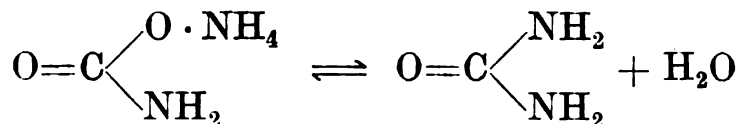
Äthylurethan wird gewöhnlich als Urethan schlechthin bezeichnet. Mit einigen anderen Urethanen dient es als Schlaf- und Beruhigungsmittel. Das technisch wichtigste Derivat der Kohlensäure ist ihr Diamid, der Harnstoff. Dieser kann unter anderem leicht aus Phosgen und Ammoniak dargestellt werden:



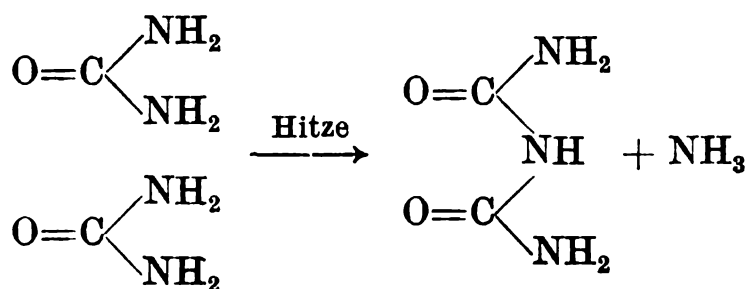
Harnstoff ist das Endprodukt des Eiweißabbaues beim Menschen und bei den Säugetieren. Ein Erwachsener scheidet täglich etwa 30 g Harnstoff aus. Auch in Pflanzen, besonders in Pilzen, wird Harnstoff vorgefunden. Technisch wird er in großem Maßstabe aus Kohlendioxyd und Ammoniak bei etwa 150° C unter 50...100 Atmosphären Druck hergestellt, wobei zunächst Karbaminsäure entsteht, die sich dann mit überschüssigem Ammoniak zu ihrem Ammoniumsalz umsetzt:



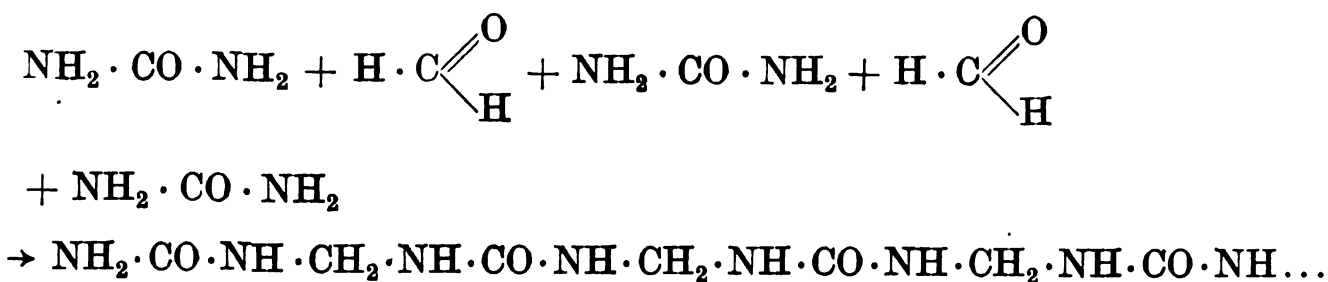
Das Ammoniumsalz kann durch Erhitzen (Wasserabspaltung) leicht in Harnstoff übergeführt werden:



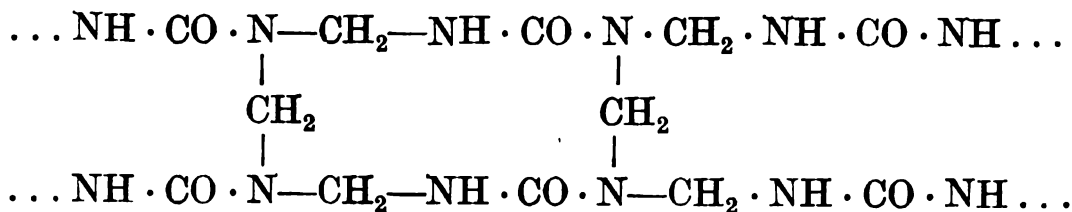
Wie alle Amide wird Harnstoff durch wäßriges Alkali unter Ammoniakentwicklung gespalten. Auch durch das Ferment Urease kann die Hydrolyse erfolgen. In beiden Fällen verläuft sie über die Karbaminsäure. Beim Erhitzen von Harnstoff über den Schmelzpunkt spaltet sich aus zwei Molekeln eine Molekel Ammoniak heraus (Subtraktionsreaktion), und es bildet sich Biuret:



Neben seiner Verwendung als Düngemittel beruht die Bedeutung des Harnstoffes auf der Fähigkeit, sich mit Formaldehyd unter Bildung langer Ketten folgendermaßen zu kondensieren.



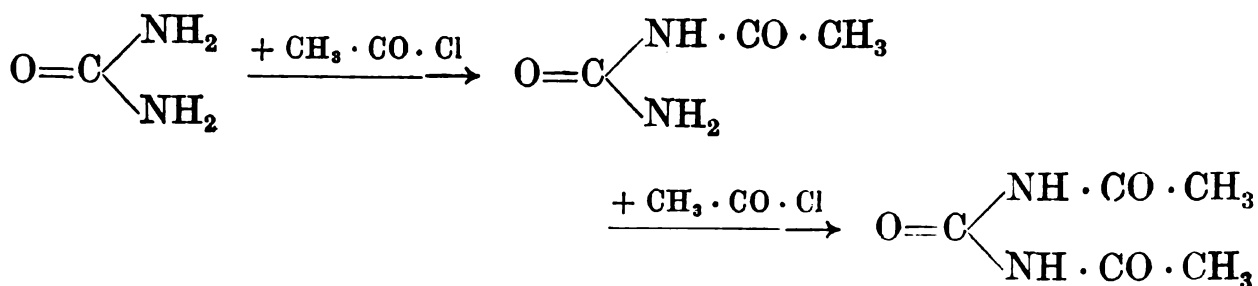
Diese Ketten können durch weitere Kondensation mit Formaldehyd untereinander „vernetzt“ werden:



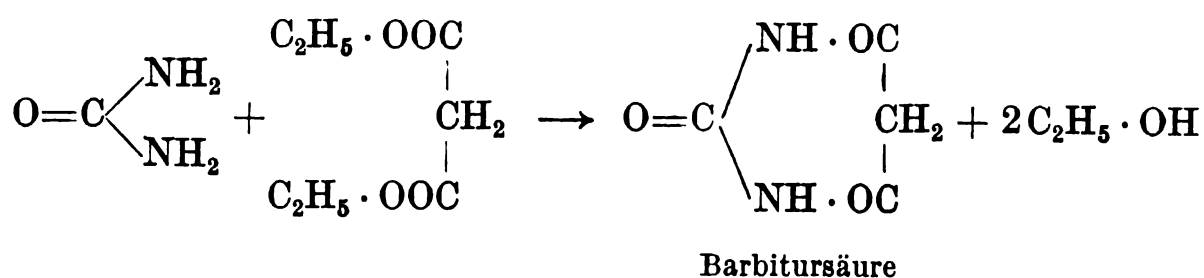
So entstehen Kunstharze mit wertvollen Eigenschaften, die sogenannten Aminoplaste. Sie sind vor allen Dingen ihrer Transparenz und Alterungsbeständigkeit wegen zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen aller Art geeignet und leiden im Gegensatz zu vielen anderen Kunstharzen nicht unter Nachdunklung.

a) Ureide

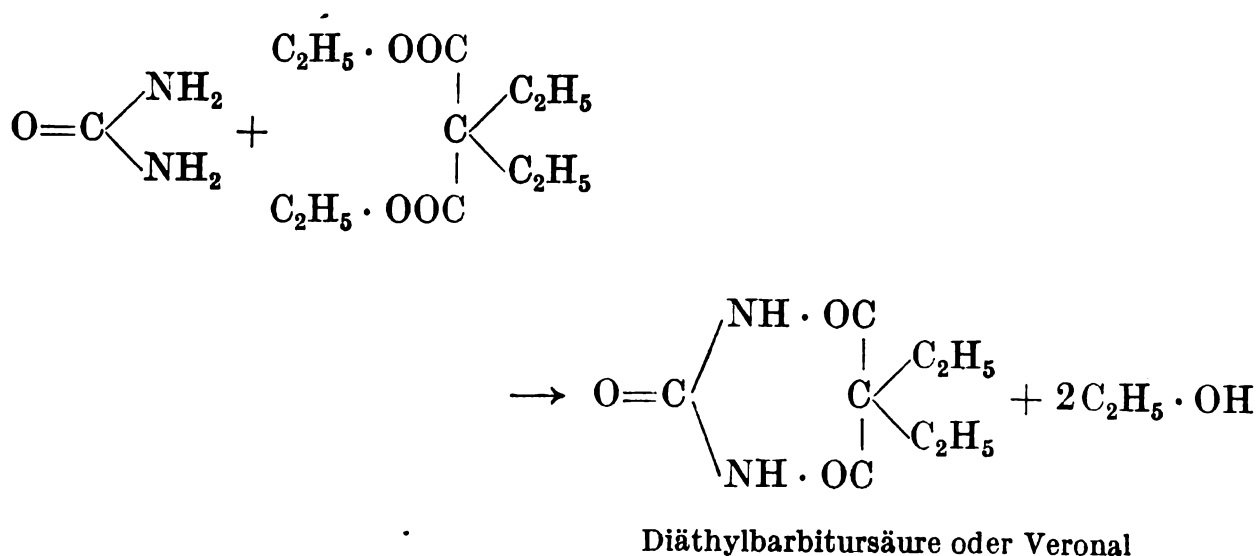
Ureide sind als azylierte Harnstoffe oder als Karbonsäureamide aufzufassen, bei denen an Stelle der $-\text{NH}_2$ -Gruppe die Gruppe $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ sitzt. Sie sind in der gleichen Weise darstellbar wie die Säureamide, d.h., sie werden durch Einwirkung von Säurechloriden oder Säureestern auf Harnstoff erhalten:



Die Ureide haben besonders in der Arzneimittelchemie Bedeutung erlangt. Zahlreiche milde Beruhigungsmittel, aber auch eine ganze Skala von Schlafmitteln aller Wirksamkeitsgrade sind Abkömmlinge der Ureide. Die wirksamsten sind gewisse ringförmige Ureide, die durch Umsetzung von Harnstoff mit Derivaten des Malonsäurediäthylesters erhalten werden. Aus Harnstoff und Malonsäurediäthylester entsteht die Barbitursäure:

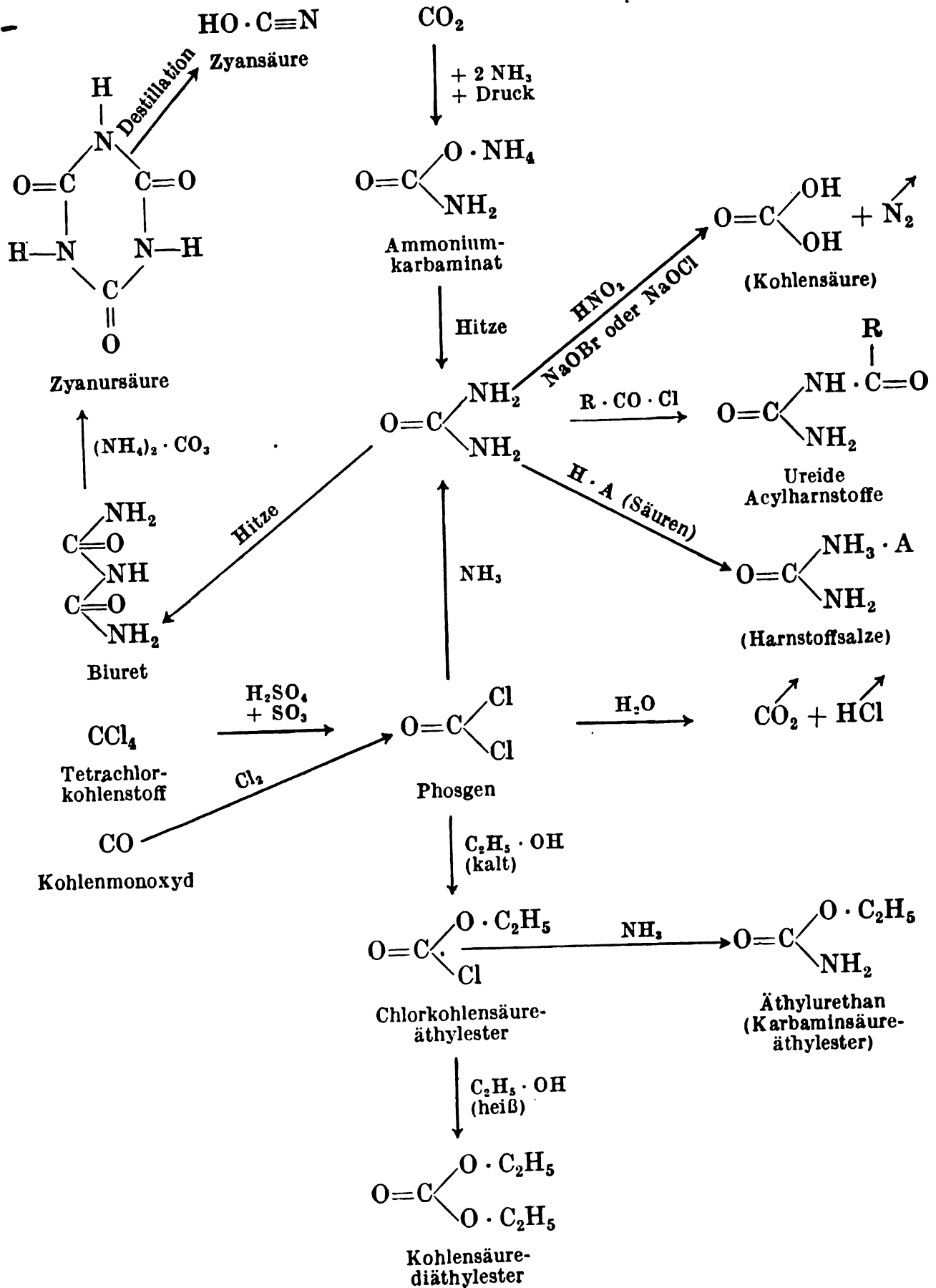


Wählt man als Ausgangsmaterial statt des Malonsäurediäthylesters den Diäthylmalonsäurediäthylester, so wird Veronal, die Stammsubstanz der meisten Schlafmittel, erhalten:



Die beschriebenen Umsetzungen werden noch einmal in der nachfolgenden Formelübersicht zusammengefaßt.

IX. und X. Reaktionen des Harnstoffs



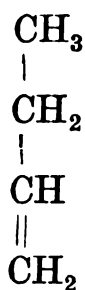
II. Karbozyklische Verbindungen

A. Alizyklische Verbindungen

Als Bindeglieder zwischen den bisher besprochenen aliphatischen Verbindungen und dem Benzol mit seinen Derivaten, also den aromatischen Verbindungen, sind die Zyклоalkane anzusehen.

Der größte Teil der Zyклоalkane sind Verbindungen der allgemeinen Formel C_nH_{2n} . Sie sind also mit den Olefinen isomer.

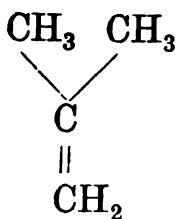
Von einer Summenformel C_4H_8 lassen sich vier Isomere ableiten, die auch alle dargestellt sind:



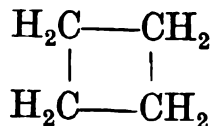
I



II



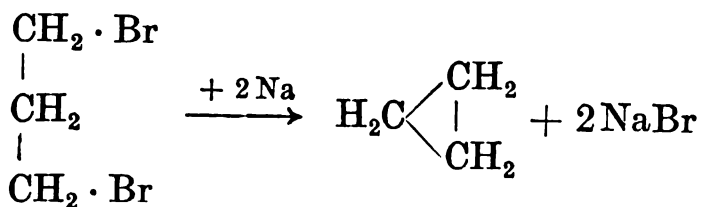
III



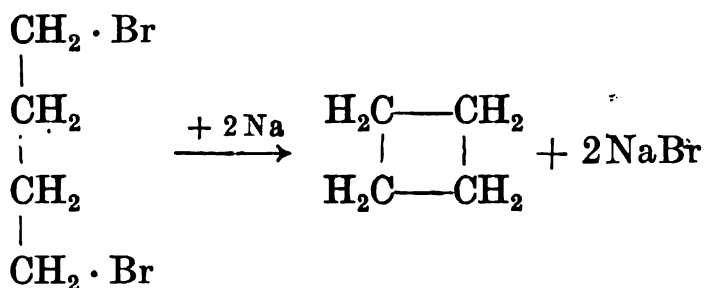
IV

Die Verbindungen I, II und III sind die isomeren Butene. Sie sind vermöge ihrer Doppelbindungen sehr reaktionsfähig, dagegen zeigt das Zyклоbutan (IV), auch Tetramethylen genannt, das Verhalten eines gesättigten Kohlenwasserstoffs. Weniger entspricht den Paraffinen das Zyклоpropan mit seinem spannungsreichen Dreiring, der sich verhältnismäßig leicht aufspaltet; immerhin ist es noch weniger reaktionsfähig als das isomere Propylen.

Die Bildungsweisen der Zyклоalkane entsprechen den Konstitutionsvorstellungen. So kann das Zyклоpropan leicht durch Einwirkung von metallischem Natrium auf 1.3-Dibrompropan dargestellt werden:



und das Zyklobutan mit Hilfe der gleichen Reaktion aus 1,4-Dibrombutan:



Das chemische Verhalten der Derivate dieser Verbindungsgruppe mit funktionellen Gruppen bietet gegenüber den entsprechenden Verbindungen der aliphatischen Reihe keine Besonderheiten. Es gehören zu ihr aber zahlreiche Naturstoffe.

B. Aromatische Verbindungen

1. Benzol

Die Bezeichnung „aromatische Verbindungen“ entstammt einer Zeit, zu der man chemische Verbindungen noch nicht in ein wohlausgebautes System einordnen konnte, sondern sich damit begnügen mußte, sie nach rein äußerlichen Gesichtspunkten zu ordnen. Da man Benzol und zahlreiche Abkömmlinge dieser Verbindung aus Balsamen und anderen natürlichen Aromastoffen gewann, wurde der ganzen Gruppe die Bezeichnung „aromatisch“ gegeben. Der Sinn dieser Benennung ist inzwischen völlig verlorengegangen, da man zahlreiche Verbindungen kennt, die zwar ihrer chemischen Eigenschaften wegen dieser Gruppe angehören, aber durch keinerlei Geruch ausgezeichnet sind, und andererseits auch Geruchsstoffe der Olefin- und alizyklischen Reihe kennengelernt hat. Trotzdem wurde aus traditionellen Gründen und weil viele Eigenschaften und Gesetzmäßigkeiten des Aufbaues ohnehin eine gesonderte Behandlung notwendig machen, die Bezeichnung „aromatische Verbindungen“ beibehalten. Heute umfaßt dieses Teilgebiet die Chemie des Benzols und seiner Abkömmlinge.

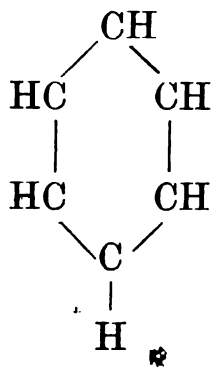
Benzol ist ein Kohlenwasserstoff, dessen Molekel sich aus sechs Kohlenstoff- und sechs Wasserstoffatomen aufbaut. Für die Konstitution des Benzols sind zunächst zwei Tatsachen von Wichtigkeit.

1. Ersetzt man ein Wasserstoffatom durch ein anderes Atom oder eine Atomgruppe, so erhält man immer nur ein einziges Monosubstitutions-

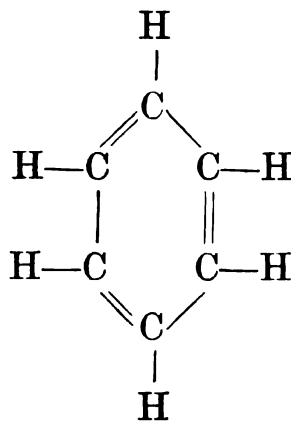
produkt, welchen Weg man auch beschreiten mag; nie werden Isomere erhalten. Daraus folgt, daß alle sechs Wasserstoffatome gleichartig gebunden sein müssen. Von einer Konstitutionsformel des Benzols ist also zu verlangen, daß sie die gleichartige Bindung der sechs Wasserstoffatome zum Ausdruck bringt.

2. Eine weitere experimentell ermittelte Tatsache ist, daß man bei Disubstitutionsprodukten der allgemeinen Formel $C_6H_4X_2$ drei Isomere erhält.

Eine irgendwie geartete kettenförmige Verknüpfung der sechs Kohlenstoffatome kann diesen Tatsachen nicht Rechnung tragen. *Kekulé* hat als erster eine Benzolformel aufgestellt, die beiden Forderungen gerecht wird. Nach seiner Formel sind die sechs Kohlenstoffatome mit je einem Wasserstoffatom verbunden und die sechs CH-Gruppen zu einem Ring geschlossen (Formel I). Diese Formulierung läßt jedoch noch die allgemeine Erfahrung unberücksichtigt, daß das Kohlenstoffatom in seinen Verbindungen, von verschwindenden Ausnahmen abgesehen, vierwertig auftritt. *Kekulé* hat deshalb seine Benzolformel in der Weise vervollständigt, daß er in den Benzolkern drei konjugierte Doppelbindungen einfügte, so daß sich also einfache und doppelte Bindungen abwechseln (Formel II).



I

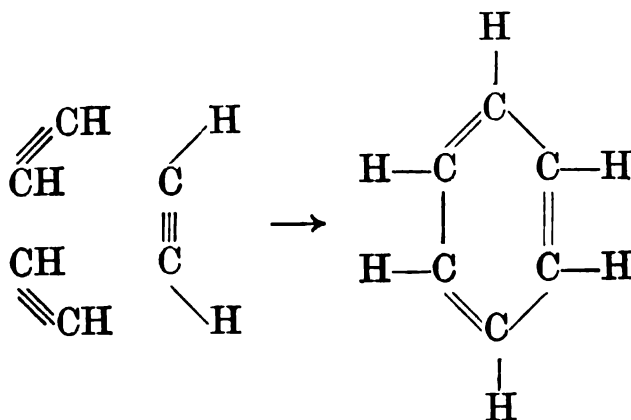


II

Danach wäre Benzol rein formal als ein Zylohexatrien anzusehen. Hier liegt ein Sonderfall von geschlossener Konjugation dreier Doppelbindungen vor, auf die sich das chemische Verhalten des Benzols (im Gegensatz zu den Olefinen) zurückführen läßt.

Benzol wird in großen Mengen durch Destillation des Teers von der trockenen Destillation der Steinkohle gewonnen.

Sehr bemerkenswert ist die Synthese des Benzols beim Durchleiten von Azetylen durch stark erhitzte Rohre:



Benzol ist eine bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit einem eigenartigen Geruch. Seine Dämpfe sind, länger eingeatmet, giftig. Selbst nicht farbig, weist es Absorptionsbanden im ultravioletten Teil des Spektrums auf. Benzol erstarrt bei $5,4^{\circ}\text{C}$, siedet bei $80,4^{\circ}\text{C}$ und ist leichter als Wasser ($D_{0,884}\text{ g/cm}^3$ bei 15°C). Es ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele sauerstoffarme organische Stoffe. Außerdem löst es Phosphor, Jod und in geringem Umfang auch Schwefel.

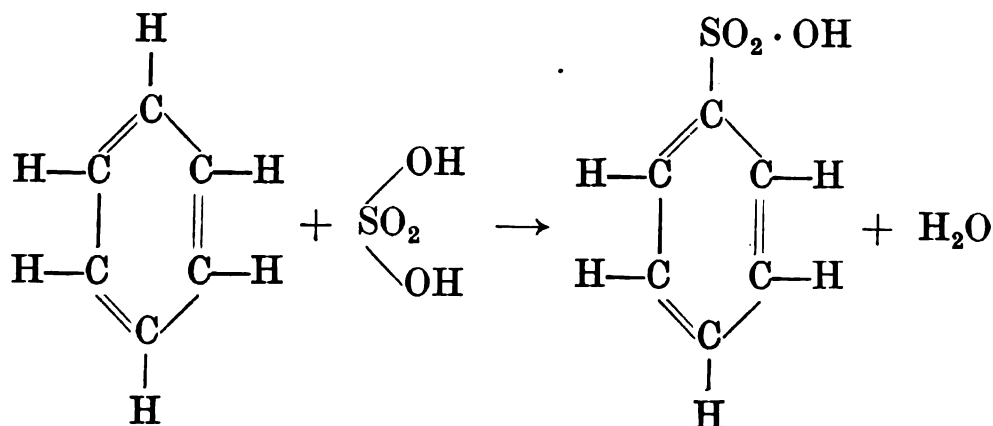
Benzol brennt mit leuchtender, stark rußender Flamme. Die chemischen Reaktionen können unterteilt werden in:

- Bildung von Substitutionsprodukten $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{X}_n$,
- Bildung von Additionsprodukten $\text{C}_6\text{H}_6\text{X}_n$,
- Reaktionen unter Ringspaltung.

a) Substitutionsprodukte. Während Chlor und Brom im Sonnenlicht adiiert werden, bilden sich unter gewöhnlichen Bedingungen Substitutionsprodukte. Bei den Halogenen erfordert diese Reaktion jedoch Katalysatoren. Chlor tritt leicht in Gegenwart von Jod, Molybdän oder Eisenchlorid, Brom auf Zugabe von Aluminiumbromid ein. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen können Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexachlorbenzole dargestellt werden.

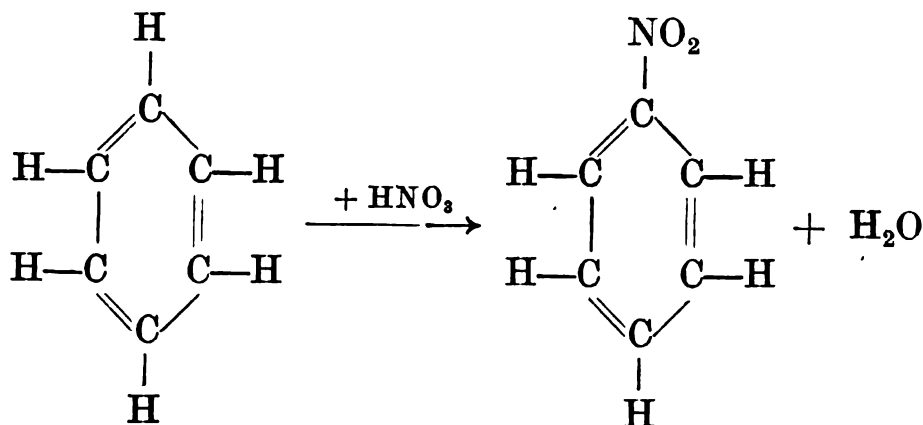
Das Radikal C_6H_5- wird als Phenyl bezeichnet, und man könnte die Substitutionsprodukte Phenylchlorid usw. nennen, doch gebräuchlicher sind die Namen Chlorbenzol (Mono-, Di-, Tri-Chlorbenzol).

Von heißer konzentrierter Schwefelsäure wird Benzol ebenfalls leicht angegriffen, wobei ein Wasserstoffatom durch die Sulfogruppe: $-\text{SO}_2\text{OH}$ ersetzt wird und die Benzolsulfonsäure entsteht:



Mit rauchender Schwefelsäure können auch die Di- und Trisulfonsäuren dargestellt werden.

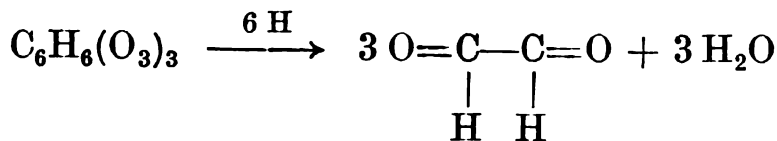
Salpetersäure (mit einem Zusatz von Schwefelsäure) reagiert mit Benzol unter Bildung des für synthetische Zwecke sehr wichtigen Nitrobenzols:



Di- und Trinitrobenzole sind ebenfalls zugänglich.

b) *Additive Reaktionen des Benzols.* Benzol kann unter entsprechenden Bedingungen zu Dihydrobenzol C_6H_8 , Tetrahydrobenzol C_6H_{10} und Hexahydrobenzol C_6H_{12} hydriert (reduziert) werden. Dabei erfolgt Aufspaltung der Doppelbindungen. Additionsmöglichkeiten für Chlor und Brom wurden bereits erwähnt. Hexahydrobenzol ist identisch mit dem Zyklohexan. Ozon lagert sich an zu einem Triozonid $\text{C}_6\text{H}_6(\text{O}_3)_3$.

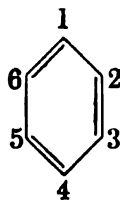
c) *Reaktionen unter Spaltung des Ringes.* Der Benzolring ist, seiner Bildungsweise entsprechend, verhältnismäßig stabil und kann nur durch energisch wirkende Mittel aufgespalten werden. Die reduktive Spaltung des Triozonids ergibt Glyoxal:



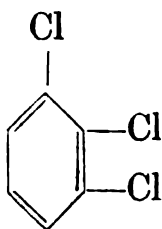
Allgemeines über Substitutionsprodukte des Benzols. Alle Wasserstoffatome des Benzols sind z. B. durch Chlor oder Brom ersetzbar. So vermag Benzol zwölf verschiedene Chlor- oder Bromsubstitutionsprodukte zu bilden, wie es die Theorie erwarten läßt.

Ist nur ein Substituent vorhanden, so sind Konstitution und Benennung der Verbindung klar. Sind jedoch zwei oder mehrere Wasserstoffatome ersetzt, so tritt Isomerie auf, und der Ort der Substitution muß klar zum Ausdruck kommen.

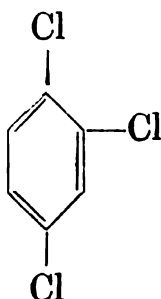
Dazu werden die Kohlenstoffatome des Ringes in Uhrzeigerrichtung numeriert.



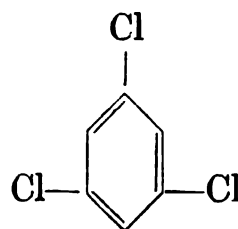
Die drei Trichlorbenzole würden danach wie folgt zu bezeichnen sein:



1.2.3-Trichlorbenzol

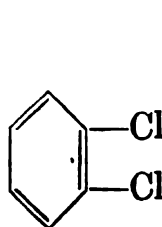
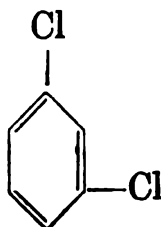


1.2.4-



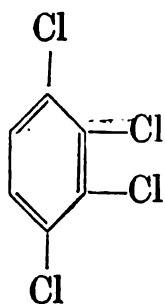
1.3.5-

Bei Derivaten mit mehreren Substituenten ist sinngemäß zu verfahren, Die Stellung von zwei Substituenten wird von früher her auch in folgender Form ausgedrückt:

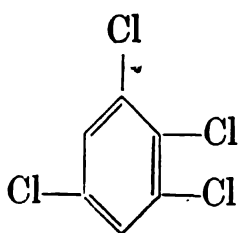
ortho
(1.2-)meta
(1.3-)para
(1.4-)

Diese Bezeichnungen werden abgekürzt als o, m und p angewandt.

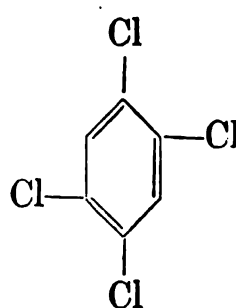
Außer 1 Monochlorbenzol, je 3 Di- und Trichlorbenzolen gibt es noch: drei Tetrachlorbenzole:



1.2.3.4-

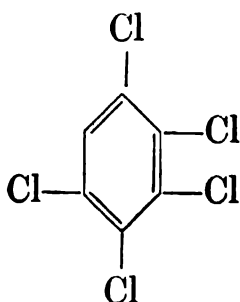


1.2.3.5-

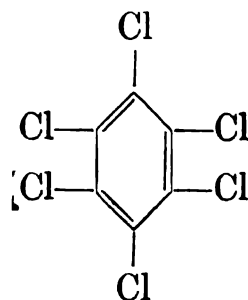


1.2.4.5-

ein Pentachlorbenzol:



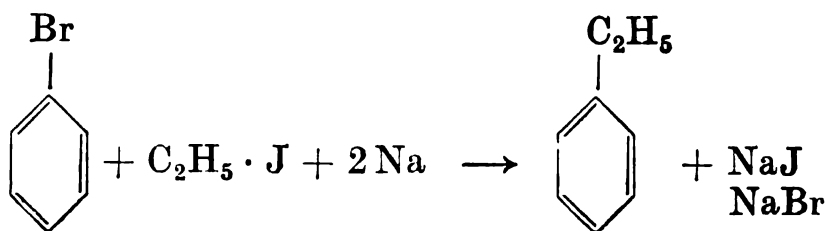
ein Hexachlorbenzol:



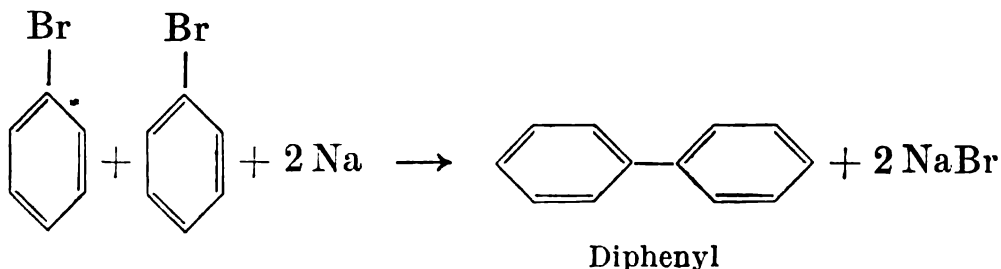
Die Halogenatome sind hier sehr viel fester gebunden als in den Alkylhaliden. So kann man aromatische Halogenverbindungen mit wäßrigen oder alkoholischen Alkalilaugen oder mit Kaliumcyanid erhitzen, ohne daß ihr Halogen ausgetauscht wird. Nur bei sehr energischem Angriff kann eine Reaktion erzwungen werden, so z. B. durch Einwirkung von Natriummethylat bei Temperaturen über 200° C oder wäßrigem Alkali über 300° C. Es tritt dann Austausch des Halogens gegen —OCH_3 bzw. —OH ein.

Eine synthetisch wichtige Reaktion der Halogenbenzole, die genauso leicht vonstatten geht wie in der aliphatischen Reihe, ist die Bildung von *Grignardschen* Verbindungen.

Auch eine der *Würtzschen* Synthese (siehe diese) analoge Methode, die *Fittigsche* Synthese, verläuft bei den aromatischen Halogenverbindungen ohne Schwierigkeiten. Läßt man z. B. auf ein Gemisch von Äthyljodid und Brombenzol metallisches Natrium einwirken, so erhält man in der Hauptsache Äthylbenzol:

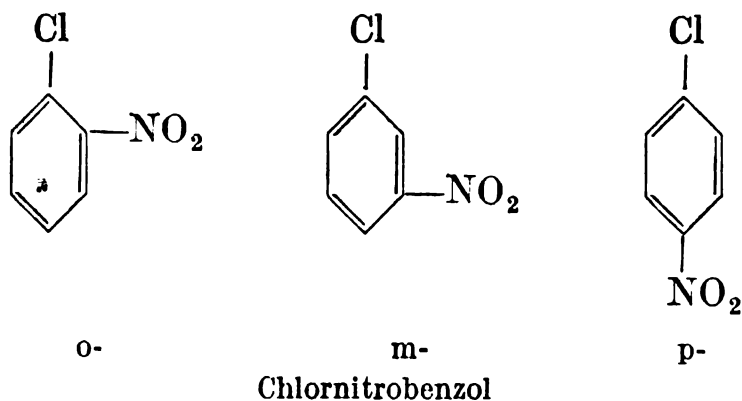


Daneben bilden sich, wie theoretisch zu erwarten ist, Diphenyl und Butan:



Chlorbenzol ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 132°C siedet und bei -45°C erstarrt. Die Wichte ist $1,106 \text{ g/cm}^3$ bei 20°C . Brombenzol siedet bei 156°C , Wichte $1,495 \text{ g/cm}^3$ bei 20°C . Jodbenzol siedet bei $188,5^\circ\text{C}$, D 15: $1,838 \text{ g/cm}^3$; an der Luft färbt es sich unter Ausscheidung von Jod braun.

Läßt man auf Chlorbenzol konzentrierte Salpetersäure einwirken, so erhält man drei isomere Chlornitrobenzole:



und zwar etwa 29,9% der ortho-, 0,3% der meta- und 69,8% der para-Verbindung.

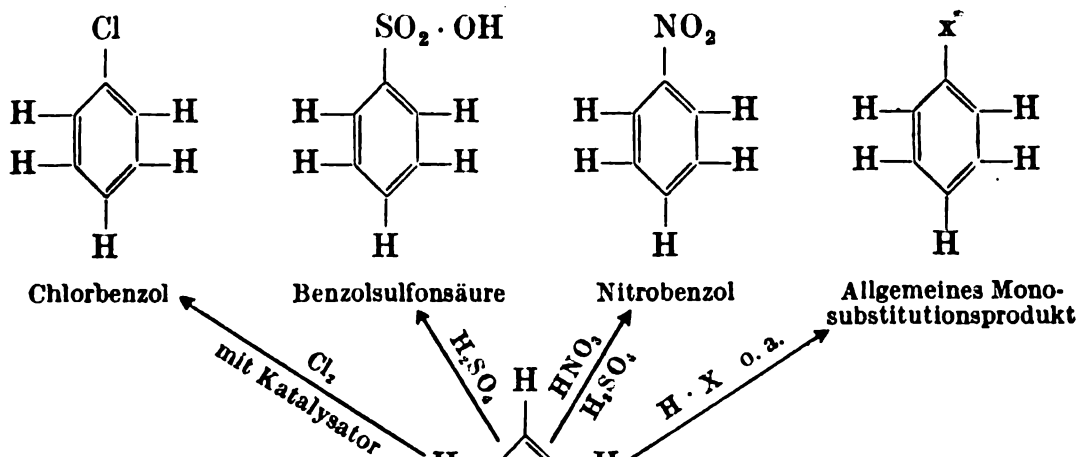
Für die dirigierende Wirkung vorhandener Substituenten auf neueintretende läßt sich folgende allgemeine Regel aufstellen:

- a) Substituenten erster Ordnung, wie Cl, Br, OH usw., und alle Atomgruppen ohne Doppelbindungen leiten neueintretende Atome oder Gruppen überwiegend in ortho- und para-Stellung.
- b) Substituenten zweiter Ordnung, wie die Gruppen $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{N}_2$ usw., dirigieren die neueintretenden Substituenten überwiegend in die meta-Stellung.

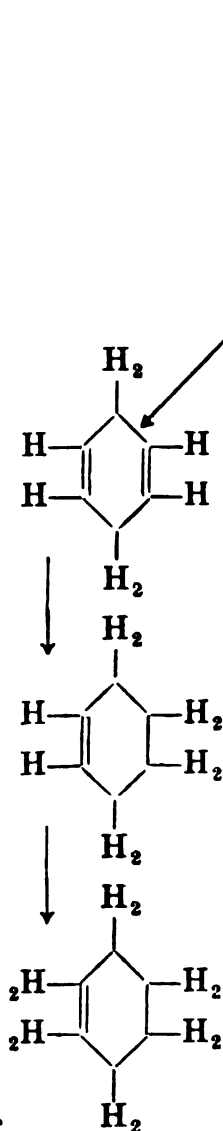
Die folgenden Schemata geben noch einmal einen Überblick über die Reaktions- bzw. Substitutionsmöglichkeiten des Benzols.

XI. Reaktionen des Benzols

Substitution

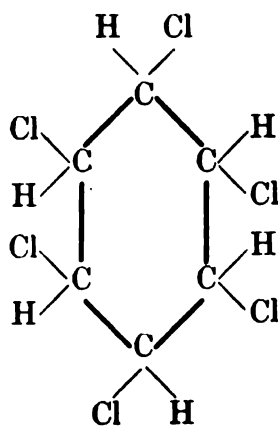


Additionsreaktionen

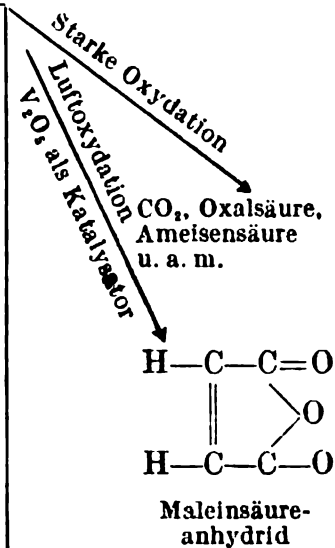


H_2
Ni-Katalysator

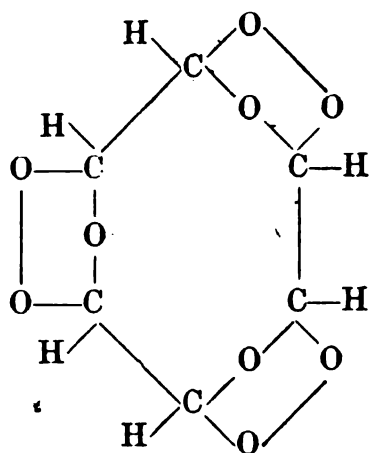
Chlor ↓ Sonnenlicht



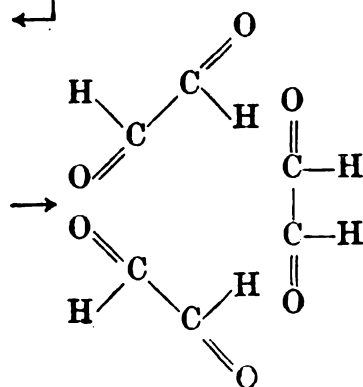
Ringspaltung



Starke Oxydation
Luftoxydation
 V_2O_5 als Katalysator
 CO_2 , Oxalsäure, Ameisensäure u. a. m.

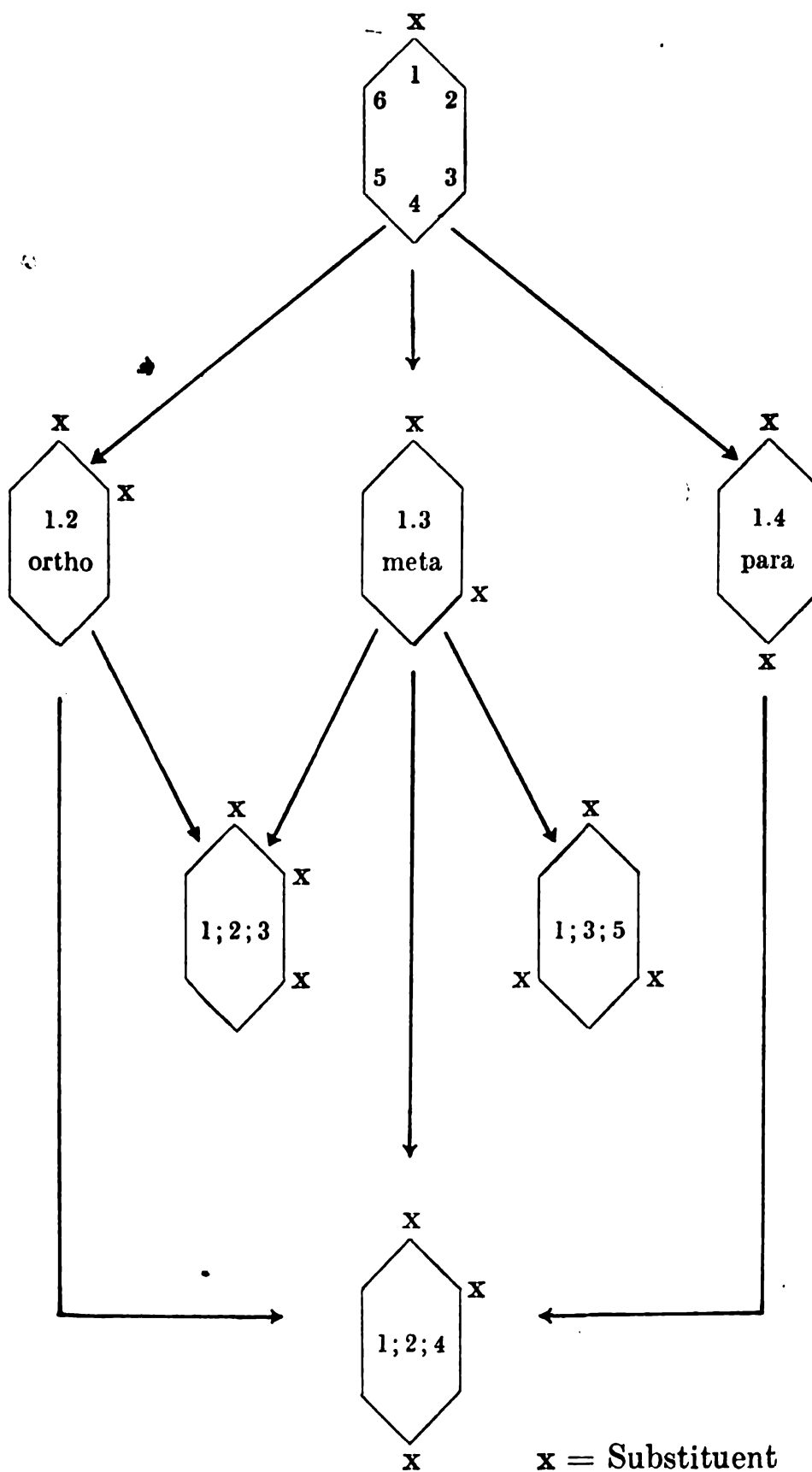


Triozonid
(Struktur nach Staudinger)



3 Mol. Glyoxal

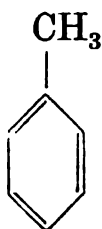
XII. Substitutionsprodukte des Benzols



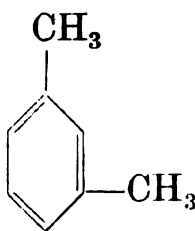
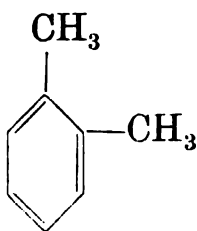
2. Die Homologen des Benzols

a) Monoalkylbenzole

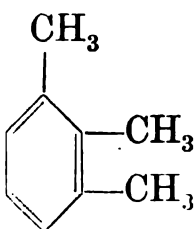
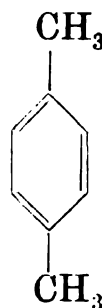
Alle sechs Wasserstoffatome des Benzols sind durch Alkylgruppen ersetzbar. Bedeutung besitzen namentlich die Methyl- und Isopropylbenzole:



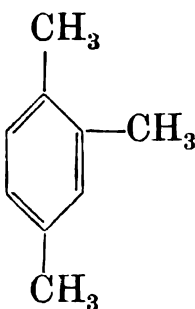
Toluol



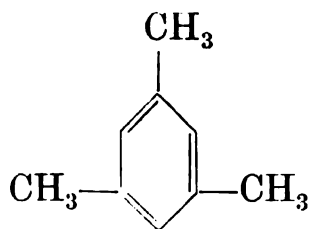
Xylole



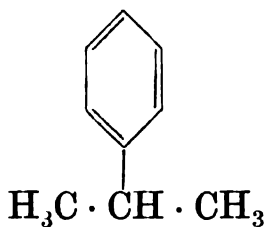
Hemellithol



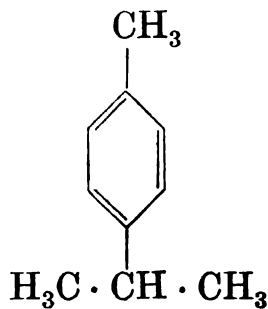
Pseudocumol



Mesitylen



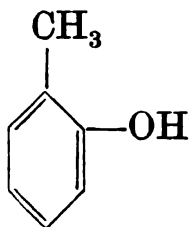
Cumol



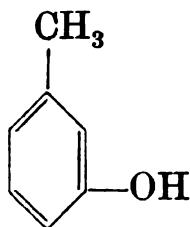
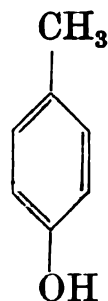
Cymol

Auch andere Alkylbenzole sind leicht darstellbar, so z.B. das Äthylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_2\text{H}_5$ (siehe Seite 126).

Wie Benzol selbst, so sind auch die Alkylbenzole Stammverbindungen einer ganzen Reihe von Derivaten mit funktionellen Gruppen. Vom Toluol gibt es z. B. zwei ganz verschiedene Hydroxylderivate, einmal die zu den Phenolen (siehe dort) gehörenden Kresole

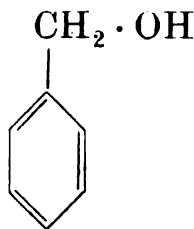


o-

m-
Kresol

p-

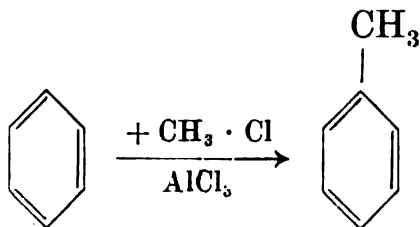
und zum anderen den Benzylalkohol, der in seinen Eigenschaften einem aliphatischen primären Alkohol entspricht:



Benzylalkohol

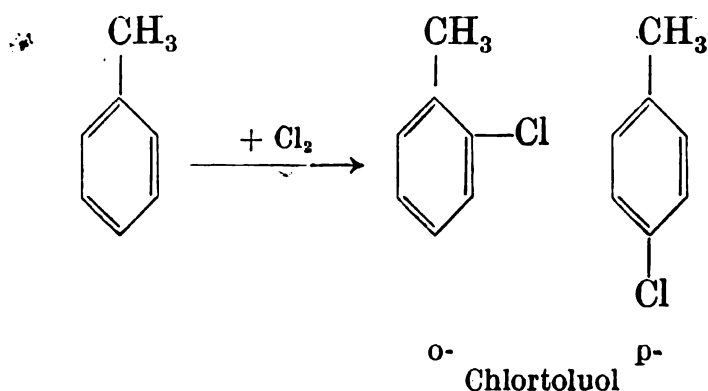
Toluol wurde früher durch trockene Destillation des Tolubalsams hergestellt, heute wird es ausschließlich durch Destillation des Steinkohlenteers gewonnen. Außerdem ist Toluol durch die sogenannte *Friedel-Craftssche* Reaktion zugänglich. Diese beruht auf der Umsetzung von Alkylhaliden mit Benzol oder bestimmten Derivaten in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Zur Darstellung von Toluol wird Benzol mit Chlormethan umgesetzt.



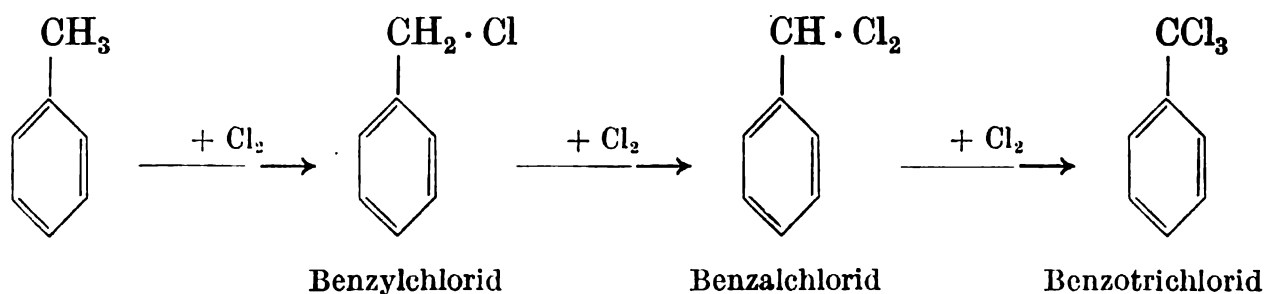
Toluol ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, die bei 111°C siedet. Es ist wie Benzol ein gutes Lösungsmittel für viele organische Stoffe. Toluol reagiert mit den Halogenen in verschiedener

Weise. In Gegenwart von Katalysatoren entstehen die o- und p-Halogen-derivate.



Ohne Katalysatoren findet die Substitution nicht am Kern, sondern in der Seitenkette (in der Methylgruppe) statt.

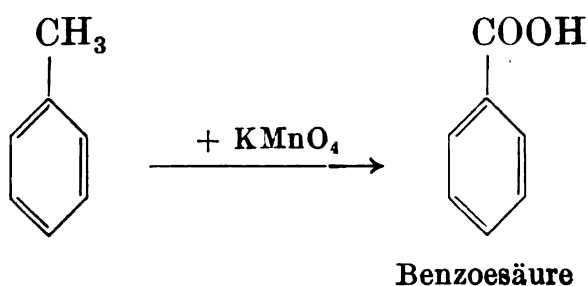
Unter dem Einfluß des Sonnenlichtes entstehen folgende Produkte:



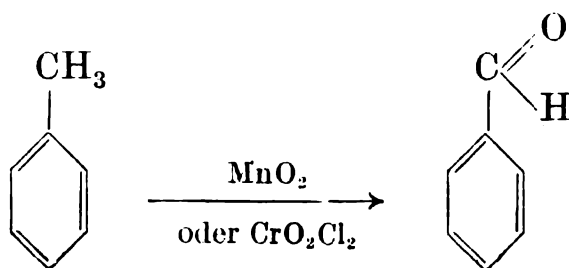
In allen drei Verbindungen sind die Halogenatome leicht austauschbar, so daß diese Chloride den Übergang vom Toluol zu den wichtigen Präparaten Benzylalkohol, Benzaldehyd und Benzoesäure vermitteln.

Schwefelsäure reagiert mit Toluol unter Bildung der ortho- und para-Toluolsulfonsäuren. Eine Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure gibt ortho- und para-Nitrotoluol.

Oxydationsmittel wie Kaliumpermanganat oxydieren die Methylgruppe zur Karboxylgruppe, und es entsteht Benzoesäure:



Durch Einwirkung milder Oxydationsmittel wird Benzaldehyd erhalten:



b) Xylole (Dimethylbenzole)

Die Xylole werden ebenfalls aus dem Steinkohlenteer gewonnen. Es sind farblose Flüssigkeiten, die dem Toluol sehr ähnlich sind und gleichfalls als Lösungsmittel dienen; Siedepunkte:

o-Xylol: 144° C,

m-Xylol: 139° C,

p-Xylol: 138,5° C.

Die Reaktionen der Alkylbenzole werden noch einmal am Beispiel des Toluols in der Übersicht auf der folgenden Seite zusammengefaßt.

3. Aromatische Nitroverbindungen

a) Nitrobenzole

Diese Verbindungen sind leicht darstellbar und stellen Ausgangsmaterialien für viele Synthesen dar. Mononitrobenzol und m-Dinitrobenzol sind die technisch wichtigsten dieser Gruppe.

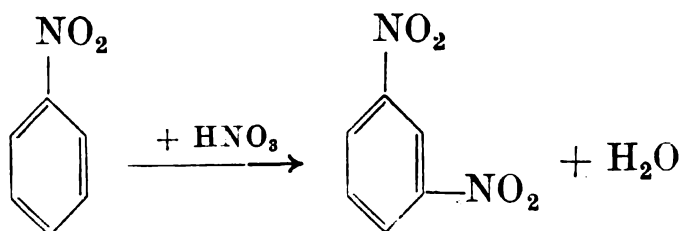
Nitrobenzol wird durch Behandlung von Benzol mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure (Nitriersäure) dargestellt (Formeln siehe Seite 124).

Die Schwefelsäure bindet das entstehende Wasser, das sonst den Ablauf der Reaktion erheblich verlangsamen und durch fortschreitende Verdünnung der Nitriersäure schließlich gänzlich zum Erliegen bringen würde.

Nitrobenzol ist eine gelbe Flüssigkeit mit einem starken Geruch nach bitteren Mandeln. Es erstarrt bei 5,8° C, siedet bei 208° C und ist mit Wasserdampf flüchtig. Es ist schwerer als Wasser (D 1,204 g/cm³ bei 20° C). Die Dämpfe des Nitrobenzols sind giftig, es kann jedoch zum Parfümieren billiger Seife verwendet werden (Mirbanöl). Es ist brennbar, jedoch im Gegensatz zu den stärker nitrierten Verbindungen nicht ex-

plosiv. Von Alkalien und Oxydationsmitteln wird es nicht leicht angegriffen. Diese Eigenschaften in Verbindung mit seinem guten Lösungsvermögen für viele organische Verbindungen machen Nitrobenzol zu einem geeigneten Medium für viele Umsetzungen (z.B. Reaktionen mit Aluminiumchlorid).

Nitrierung mit rauchender Salpetersäure führt zum m-Dinitrobenzol:



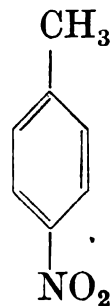
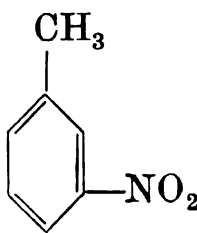
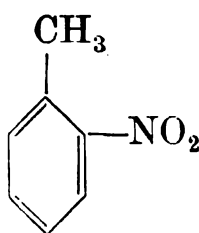
Dieses bildet farblose Kristallnadeln, die bei 90°C schmelzen. Es siedet bei 297°C.

Technisch wichtig ist die Reduktion des Nitrobenzols, bei der je nach Wahl des Reduktionsmittels und der Bedingungen verschiedene Produkte entstehen, wie das Schema auf der folgenden Seite zeigt.

b) Nitrotoluole

In dem Gemisch von Ortho- und Paraverbindung, das aus Toluol mit Nitriersäure neben wenig Metaverbindung entsteht, überwiegt die Orthoverbindung.

Bei 0°C erhält man etwa 59% Ortho-, 37% Para- und 4% Metanitrotoluol:



F — 4°C, Kp 222°C

F 16,1°C, Kp 230 ... 231°C

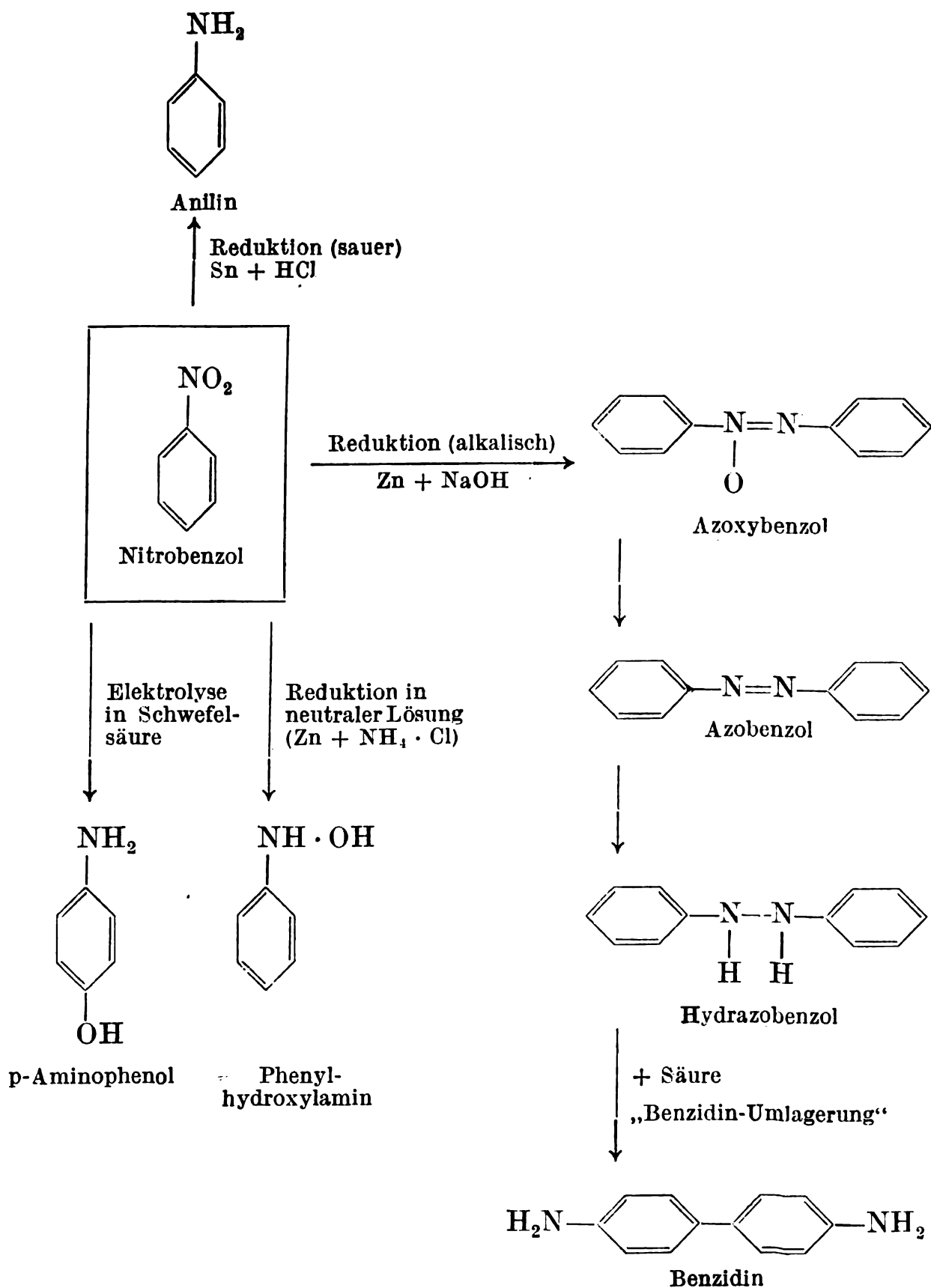
F 51,4°C, Kp 238°C

Eine Trennung der Isomeren ist durch systematisches Ausfrieren und fraktionierte Destillation möglich.

Zur Darstellung des Metanitrotoluols geht man von p-Toluidin (siehe dort) aus.

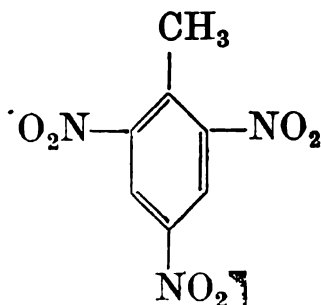
Die chemischen Eigenschaften der Nitrotoluole gleichen denen der Nitrobenzole. Sie werden ebenso wie die bei weiterer Nitrierung entstehenden Dinitrotoluole leicht zu den entsprechenden Aminoverbindungen, den

XIV. Reduktion von Nitrobenzol



Toluidinen bzw. Diaminotoluolen, reduziert, die wichtige Ausgangsmaterialien für die Farbstoffindustrie sind.

Bei Einwirkung einer Mischung von Salpetersäure mit rauchender Schwefelsäure auf Toluol erhält man symmetrisches Trinitrotoluol.



2.4.6-Trinitrotoluol bildet farblose Nadeln, die bei 80,6°C schmelzen. Es ist ein wichtiger, Trotyl (auch „T. N. T.“) genannter Sprengstoff.

4. Aromatische Aminoverbindungen

Die aromatischen Amine sind sehr reaktionsfähige Verbindungen von außerordentlicher technischer Bedeutung. Sie werden, sofern ihre Aminogruppe kernständig ist, fast ausschließlich durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen dargestellt.

Eine andere Bildungsweise beruht auf Umsetzung der entsprechenden Phenole mit Chlorzinkammoniak bei etwa 300°C.

Die aromatischen Amine sind farblose, hoch oberhalb 180°C siedende Flüssigkeiten oder feste Stoffe mit einem eigentümlichen Geruch. In Wasser sind sie wenig löslich, jedoch zumeist gut in Äther. Im Gegensatz zu den aliphatischen Aminen sind die aromatischen Monoamine schwächere Basen als Ammoniak, was auf den negativen Charakter des Phenylrestes zurückzuführen ist. Die Aminogruppe bewirkt ihrerseits eine erhöhte Substitutionsfähigkeit der Wasserstoffatome des Kerns.

Die Wasserstoffatome der Aminogruppen primärer aromatischer Amine lassen sich in der gleichen Weise durch Alkyl ersetzen wie in der aliphatischen Reihe. Ebenso werden mit Chloroform und Kalilauge Karbylamine gebildet.

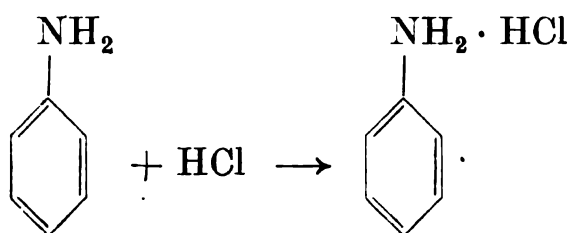
Das einfachste primäre aromatische Amin ist das Aminobenzol oder Anilin. Es wurde ursprünglich durch Destillation des Indigos (portugiesisch: Anil) erhalten. Jetzt wird es durch Reduktion von Nitrobenzol dargestellt, und zwar in Gefäßen aus Grauguß mit Eisenfeilspänen und Salzsäure. Nach Beendigung der Reduktion wird Kalk zugefügt und die freie

Base mit Wasserdampf destilliert. Auch die katalytische Reduktion in der Gasphase wird technisch ausgeführt.

Aus Chlorbenzol erhält man es durch Erhitzen mit 25%igem Ammoniak und Kupferoxyd auf 150...250°C.

Anilin ist ein farbloses Öl, das, dem Licht und der Luft ausgesetzt, allmählich in braune, harzartige Stoffe übergeht. Es hat einen eigentümlichen, „muffigen“ Geruch und wirkt durch die Haut als Blutgift. Es siedet bei 184°C und ist bei Zimmertemperatur schwerer, in der Hitze leichter als Wasser und in diesem nur spärlich löslich, jedoch mit den meisten organischen Lösungsmitteln mischbar.

Mit Säuren bildet Anilin gut kristallisierende Salze, so z. B. mit Salzsäure Anilinhydrochlorid oder Anilinchlorhydrat:



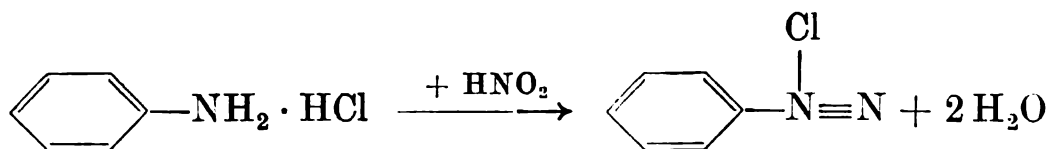
Obwohl Anilin weniger basisch ist als die aliphatischen Amine, vermag es doch Metalle aus den Lösungen ihrer Salze als Hydroxyde zu fällen.

In der gleichen Weise wie Azetamid aus Ammoniumazetat entsteht aus Anilinazetat in der Hitze Azetanilid:



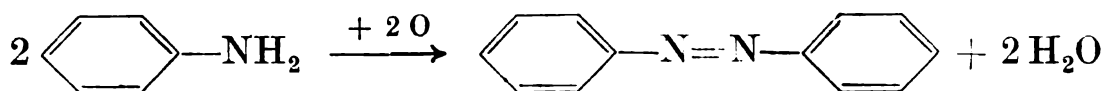
Dieses ist als N-phenylsubstituiertes Azetamid oder allgemeiner als azyliertes Anilin aufzufassen.

Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf primäre aromatische Amine bilden sich in der Kälte die sogenannten Diazoniumsalze:

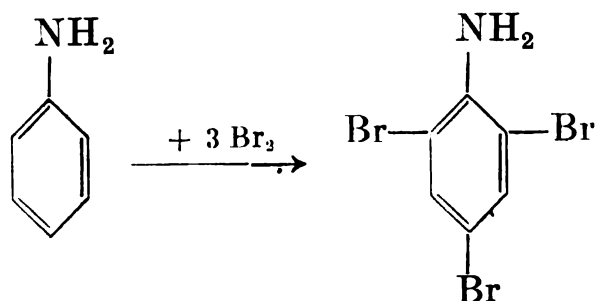


Die wichtigen Umsetzungen der Diazoniumsalze werden später besprochen.

Oxydation des Anilins in alkalischer Lösung führt zum Azobenzol, das rote Kristalle bildet:



während bei der Oxydation mit Chromsäure Chinon (s. d.) entsteht. Mit Bromwasser gibt Anilin das 2.4.6-Tribromanilin:

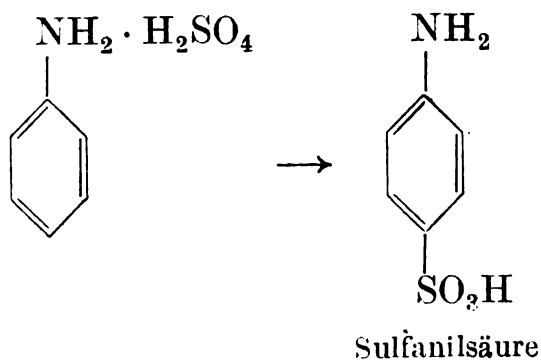


Diese Reaktion verläuft quantitativ und so rasch, daß sie zur Bestimmung des Anilins geeignet ist. Durch Einwirkung von Salpetersäure unter 0°C wird Anilin nitriert, und es bildet sich ein Gemisch von o-, m- und p-Nitranilin.

Zur Vermeidung von Oxydationsprozessen wird dabei entweder eine Nitriersäure verwandt, die viel Schwefelsäure enthält, oder man schützt die Aminogruppe durch Azetylierung. Im ersteren Falle erhält man etwa gleiche Mengen Meta- und Paraverbindung neben sehr wenig o-Nitranilin, während aus der Azetylverbindung (Azetanilid) hauptsächlich die Paraverbindung gebildet wird. Sehr reines p-Nitranilin entsteht beim Erhitzen von p-Chlornitrobenzol mit Ammoniak auf 170°C unter Druck. Auch durch partielle Reduktion der entsprechenden Dinitrobenzole, z. B. mittels Schwefelammonium, werden Nitraniline erhalten.

Eine weitere technisch wichtige Verbindung des Anilins ist die p-Aminobenzol-sulfonsäure oder Sulfanilsäure.

Sie wird durch Erhitzen von Anilinsulfat auf 200°C (im Backverfahren) erhalten.



Ein anderes Darstellungsverfahren beruht auf der Umsetzung von p-Chlorbenzolsulfonsäure mit Ammoniak bei 200°C in Gegenwart von Kupfer. Sulfanilsäure bildet weiße Tafeln (mit Kristallwasser) und zersetzt sich beim Erhitzen auf 300°C , ohne zu schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser schwer und in organischen Lösungsmitteln kaum löslich.

Von den Homologen des Anilins sind besonders die Aminotoluole oder Toluidine zu erwähnen.

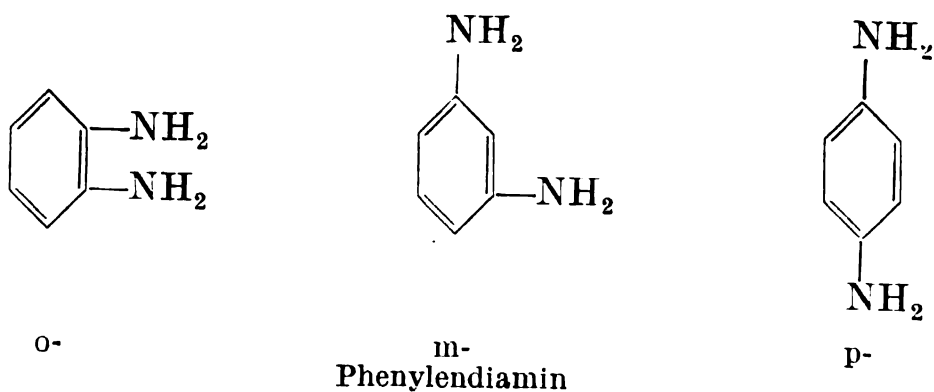
o- und p-Toluidin kommen in geringen Mengen im Steinkohlenteer vor. Technisch werden sie jedoch durch Reduktion der entsprechenden Nitrotoluole hergestellt.

Die Orthoverbindung ist ein in Wasser unlösliches Öl, das bei 199,7°C siedet, während die Paraverbindung weiße, bei 45°C schmelzende Kristalle bildet, bei 200,4°C siedet und mit Wasserdampf flüchtig ist. Aus beiden Verbindungen stellt man Farbstoffe her.

Weitere Homologe des Anilins sind die Aminoxylole, die Xylidine genannt werden.

In ihren chemischen Eigenschaften gleichen diese Verbindungen dem Anilin. Ihre dem Azetanilid entsprechenden Azylderivate heißen Toluidide bzw. Xylidide.

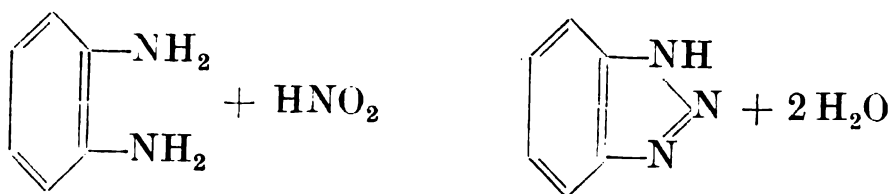
Verbindungen mit zwei Aminogruppen im Kern sind die Phenylendiamine



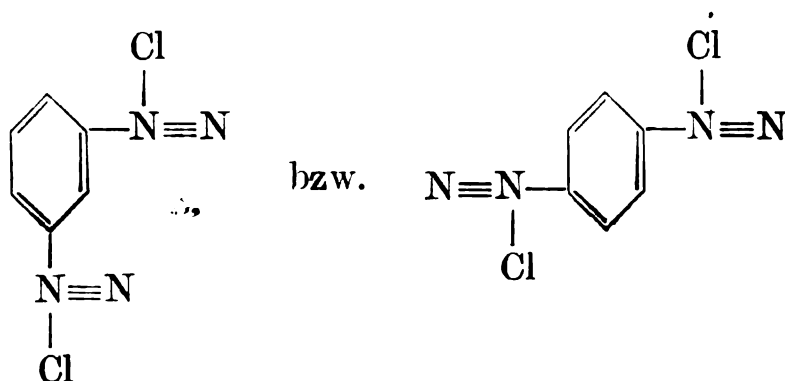
Die o- und p-Verbindungen können durch Reduktion der entsprechenden Nitraniline, das m-Phenyldiamin durch Reduktion von m-Dinitrobenzol erhalten werden. Alle drei sind feste, in heißem Wasser lösliche, kräftige Basen.

Neben ihrer Verwendung zu Farbstoffsynthesen haben die Ortho- und die Paraverbindungen in der Fotografie als „Feinkornentwickler“ Bedeutung erlangt.

Mit salpetriger Säure bildet sich beim o-Phenyldiamin im Gegensatz zu anderen aromatischen Aminen keine Diazo-, sondern eine Azimido-Verbindung:

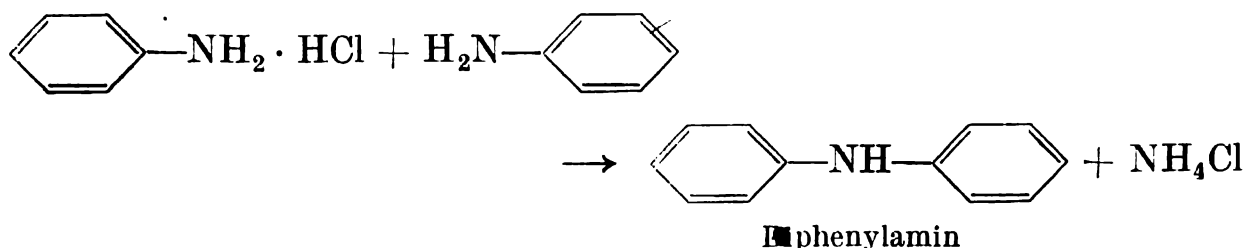


m- und p-Phenylendiamine geben mit salpetriger Säure (bei Anwendung entsprechender Mengen) Bisdiazoniumverbindungen:

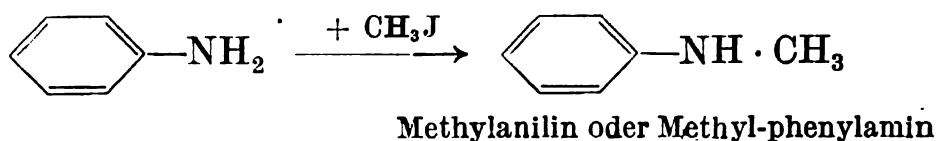


Bei den sekundären aromatischen Aminen sind zwei Typen zu unterscheiden, einmal Amine wie Diphenylamin, in denen beide Radikale aromatisch sind, und zum anderen solche wie Methylanilin, in denen ein Rest aromatischer und der andere aliphatischer Herkunft ist.

Diphenylamin erhält man durch Erhitzen von Anilinhydrochlorid mit Anilin:



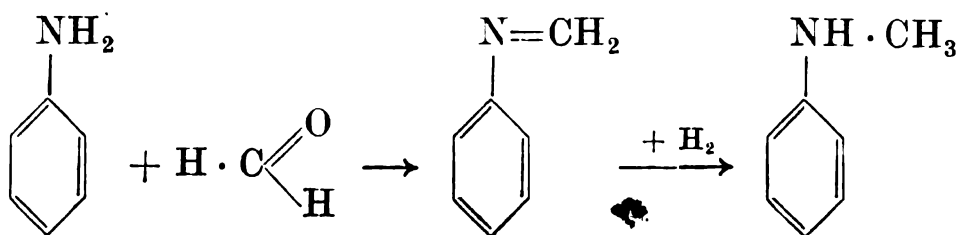
Methylanilin durch Erhitzen von Anilin mit Methyljodid:



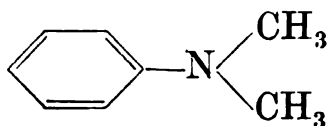
Da im zweiten Falle jedoch wie bei den aliphatischen Aminen die Reaktion auch zu dialkylierten Verbindungen führt, so verfährt man besser folgendermaßen:

Anilin wird mit Essigsäureanhydrid in Azetanilid umgewandelt und dieses mit metallischem Natrium umgesetzt, das an die Stelle des verbliebenen einen Wasserstoffatoms der Aminogruppe tritt. Durch Einwirkung von Methyljodid auf diese Natriumverbindung erhält man N-Methylazetanilid, das bei der Verseifung mit Alkalien Monomethylanilin liefert.

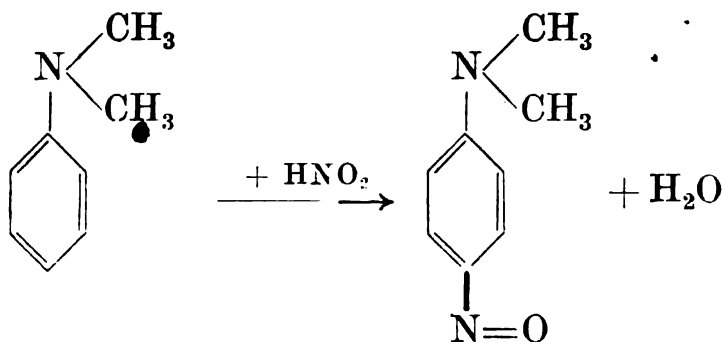
Ein technisches Darstellungsverfahren beruht auf der Umsetzung von Anilin mit Formaldehyd und nachfolgender Reduktion:



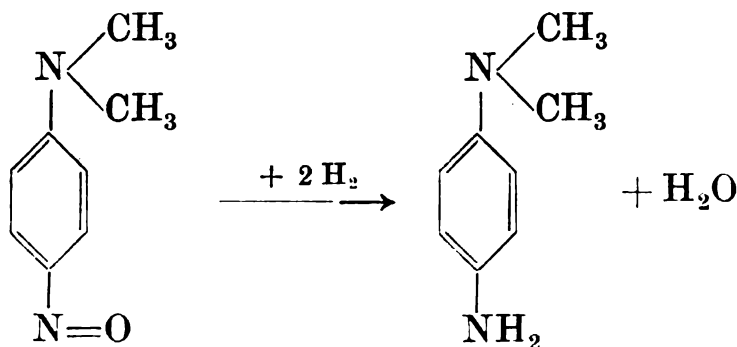
Das technisch wichtigste tertiäre aromatische Amin ist das Dimethylanilin:



Es kann durch Einwirkung von Methylalkohol auf Anilin in Gegenwart von Schwefelsäure bei 230°C dargestellt werden. Es ist eine farblose, bald gelb werdende Flüssigkeit, die bei 193°C siedet und basisch riecht. Dimethylanilin unterscheidet sich in der Reaktion mit salpetriger Säure von den tertiären aliphatischen Aminen dadurch, daß es kein Nitrosamin (mit der Nitrosogruppe am N-Atom), sondern eine echte Nitrosoverbindung (mit —NO am C-Atom) gibt:



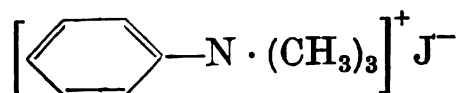
Durch Reduktion dieses p-Nitrosodimethylanilins wird das ebenfalls technisch wichtige N₁-Dimethyl-p-phenyldiamin erhalten:



Auch diese Verbindung ist wichtig, sowohl als Zwischenprodukt für die Farbstoffindustrie wie in der Farbenfotografie. Bei der Entwicklung von belichtetem Halogensilber wird sie in ein Oxydationsprodukt umgewandelt, das mit Verbindungen mit „aktiven“ Methylengruppen vom Typ des Azetessigesters oder aber Phenolen und Nachtholen u. dgl. zu Farbstoffen „kuppelt“.

Diese Eigenschaft kommt auch anderen unsymmetrisch disubstituierten p-Phenylendiaminen zu.

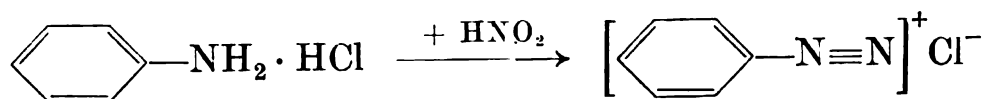
Mit Methyljodid reagiert Dimethylanilin unter Bildung einer quartären Ammoniumverbindung, dem Phenyltrimethylammoniumjodid:



5. Diazo- und andere aromatische Stickstoffverbindungen

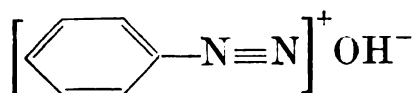
Diazoniumverbindungen entstehen, wenn man auf eine gut gekühlte Lösung von Salzen primärer aromatischer Amine salpetrige Säure einwirken läßt. Die freien Verbindungen sind zumeist unbeständig; sie werden daher, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nicht isoliert, sondern gleich in Lösung weiter umgesetzt.

Aus Anilinchlorhydrat bildet sich Benzoldiazoniumchlorid:

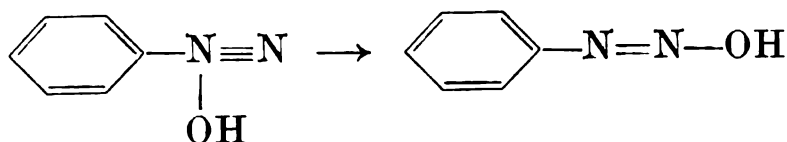


Es handelt sich um Salze, die denen des Ammoniums vergleichbar sind.

Bei der Umsetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Silberoxyd in Wasser bildet sich zunächst Benzoldiazoniumhydroxyd:

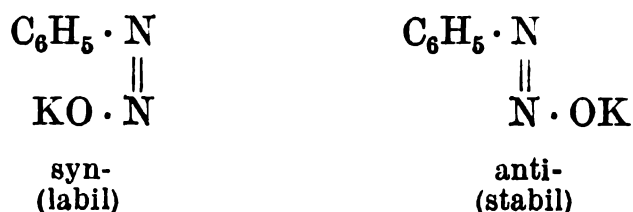


Dieses lagert sich jedoch schon nach kurzer Zeit zu einer Säure um:

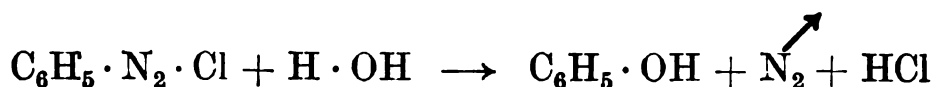


Die Salze dieser Säure werden Diazotate genannt. Jedoch sind auch diese normalen Alkalidiazotate nicht stabil, sondern lagern sich in die isomeren Alkaliisodiazotate um. Denken läßt sich diese Umlagerung als eine

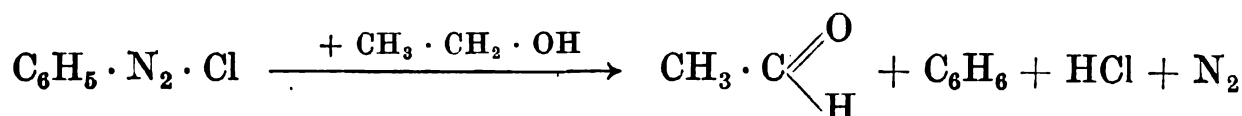
cis- trans-Isomerisation ähnlich der zwischen Fumar- und Maleinsäure. Danach unterscheidet man zwischen „syn“- und „anti“-Diazotaten:



Die chemischen Umwandlungen der Diazoniumverbindungen sollen am Beispiel des Benzoldiazoniumchlorids erörtert werden: Erhitzt man Benzoldiazoniumchlorid mit Wasser, so entstehen Phenol, Stickstoff und Salzsäure:

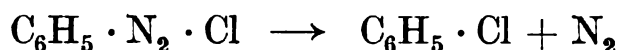


Verkocht man Benzoldiazoniumchlorid mit Alkohol, so wird dieser zum Aldehyd oxydiert, während sich die Diazoniumverbindung in den Kohlenwasserstoff verwandelt:



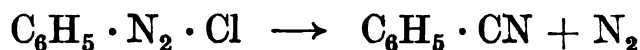
Wichtige Reaktionen der Diazoniumverbindungen, die nach ihrem Entdecker als *Sandmeyersche* Reaktionen bezeichnet werden, führen zu einem Austausch der Diazoniumgruppe gegen Chlor, Brom oder die Zyangruppe.

So wird durch Erhitzen von Benzoldiazoniumchlorid mit einer konzentrierten Lösung von Kupferchlorid in Salzsäure Chlorbenzol erhalten:

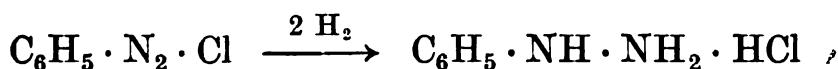


Brombenzol ist in der entsprechenden Weise darstellbar, während Jodbenzol sich schon durch Erhitzen von Benzoldiazoniumchlorid mit Kaliumjodid bildet.

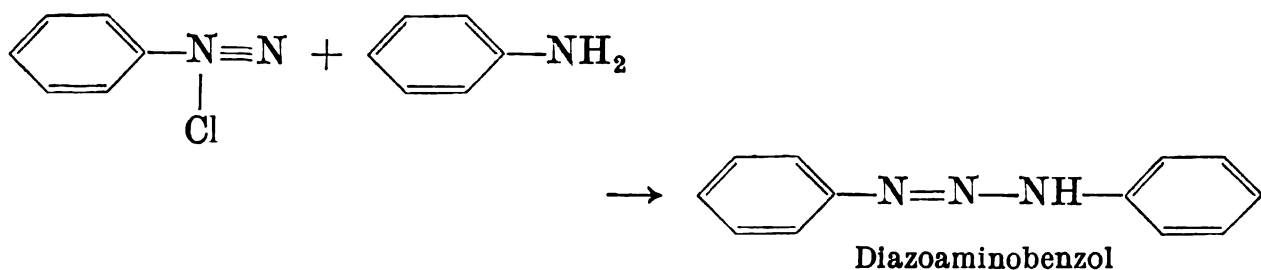
Phenylzyanid (Benzonitril) entsteht, wenn die Lösung eines Diazoniumsalzes in eine warme Lösung von Kaliumkupferzyanid $[\text{K}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_4]$ gegeben wird.



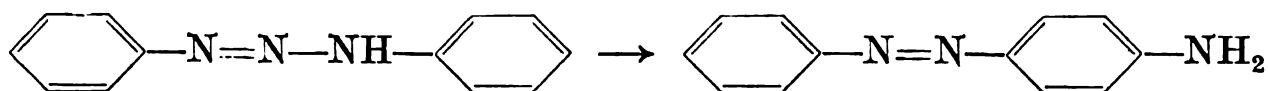
Die Reduktion von Benzoldiazoniumchlorid in saurer Lösung führt zum Phenylhydrazinhydrochlorid:



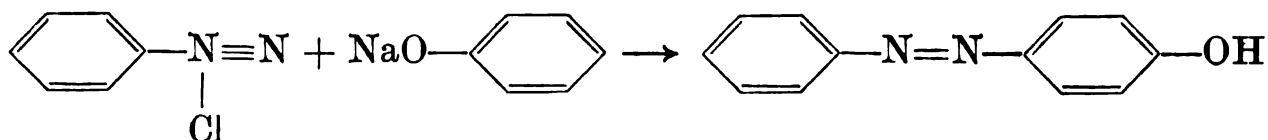
Setzt man Diazoniumsalze mit Aminen um, so entstehen Diazoaminoverbindungen:



die leicht in Aminoazoverbindungen umgewandelt werden können:



In gleicher Weise „kuppeln“ die Diazoniumsalze mit Phenolen zu wertvollen Azofarbstoffen



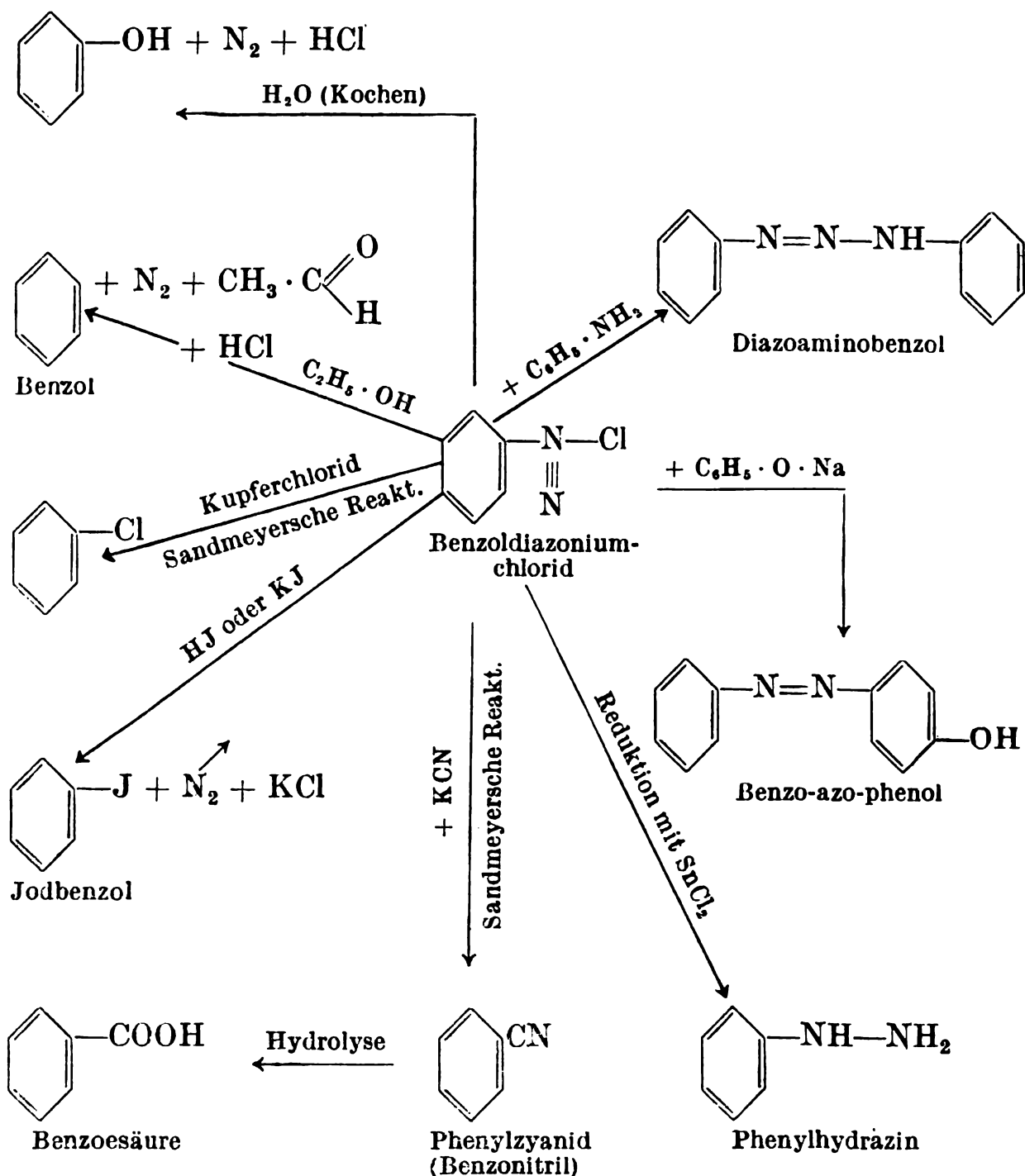
Die synthetischen Verwendungsmöglichkeiten der Diazoniumverbindungen zeigt das Schema auf Seite 146 am Beispiel des Anilins.

a) Azofarbstoffe

Farbig erscheinen unserem Auge alle Stoffe, die im sichtbaren Gebiet des Spektrums liegende Anteile des Lichtes absorbieren und daher nur noch die Komplementärfarbe, d.h. die Summe der nichtabsorbierten Spektralfarben, weitergeben. Für weißes Tageslicht gelten folgende Beziehungen:

Absorption	Komplementärfarbe
400...435 mμ Violett	Gelbgrün
435...480 mμ Blau	Gelb
480...490 mμ Eisblau	Orange
490...500 mμ Blaugrün	Rot
500...560 mμ Grün	Purpur
560...580 mμ Gelbgrün	Violett
580...595 mμ Gelb	Blau
595...605 mμ Orange	Eisblau
605...750 mμ Rot	Blaugrün

XV. Reaktionen der Diazoniumsalze



Als Farbstoffe werden allgemein Verbindungen bezeichnet, die ein Gewebe aus Baumwolle, Zellstoff, Wolle oder Seide dauerhaft färben. Dazu ist erforderlich, daß sie sich mit dem Gewebe fest verbinden. Viele Verbindungen sind zwar selbst farbig, vermögen aber nicht zu „färben“ und können demzufolge auch nicht als Farbstoffe bezeichnet werden.

Fast durchweg enthalten die Farbstoffe Ringe, aber nicht nur solche des Benzols, sondern auch heterozyklische.

Benzol selbst erscheint farblos und absorbiert erst im Ultraviolett. Einführung bestimmter Gruppen verschiebt aber die Lichtabsorption ins sichtbare Spektralgebiet. Solche Gruppen werden „Chromophore“ genannt. Kombinationen von Chromophoren mit aromatischen Kernen bezeichnet man als Chromogene.

Chromophore sind u. a.:

Die Nitrogruppe: $-\text{NO}_2$ $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)$

Die Azogruppe: $-\text{N}=\text{N}-$

allgemein chinoide Strukturen: $=\text{C}_6\text{H}_4=$ oder $\text{C}_6\text{H}_4=$

Karbonylgruppen: $-\text{C}=\text{O}$

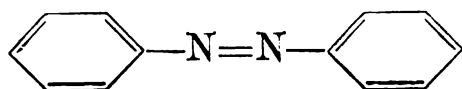
Nitrosogruppen: $-\text{N}=\text{O}$

Äthylenbindungen $\text{>C}=\text{C}<$
besonders konjugierte (s. S. 64).

Die chinoide Struktur und die Azogruppen zeigen bei der Absorptionsverschiebung den stärksten Effekt, während Doppelbindungen der Karbonyl- und Äthylengruppen mehrfach in einer Molekel vorhanden sein müssen, um eine erhebliche Absorptionsverschiebung zu bewirken.

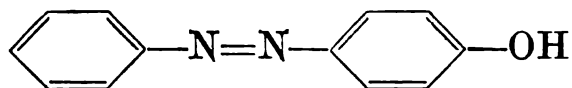
Wird die Farbe einer Verbindung z. B. durch Substitution von Gelb gegen Rot und Violett verschoben (die Absorption der Verbindung also von Violett über Grün nach Gelb), d. h. nach kürzeren Wellenlängen, so spricht man von Farbvertiefung, in umgekehrten Fällen von Farberhöhung. Substituenten, die eine Farbvertiefung erzeugen, heißen „bathochrome“, diejenigen mit entgegengesetzter Wirkung „hypsochrome“ Gruppen.

Neben diesen Gruppen sind die „Auxochrome“ für den Farbstoffcharakter von größter Bedeutung. Man versteht darunter salzbildende Gruppen, wie $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ usw., welche die Farbe der betreffenden Verbindung entwickeln und verstärken und sie zum eigentlichen Farbstoff machen. Die Farbstoffnuance kann durch auxochrome Gruppen sowohl im bathochromen wie im hypsochromen Sinne beeinflusst werden. Das Azobenzol kann als Beispiel dienen:

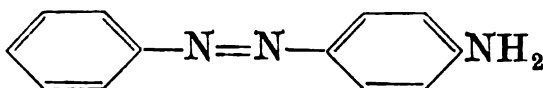


Es enthält lediglich ein Chromophor und ist zwar orangerot, aber kein Farbstoff.

Einfache Kombinationen von Chromophor und Auxochrom, also Farbstoffe, liegen dagegen in folgenden Verbindungen vor:



Benzoazophenol (gelb)



Aminoazobenzol (gelb)

Da man sowohl die Diazoniumverbindungen als auch die Kupplungskomponenten variieren kann, ist eine enorme Zahl von Azofarbstoffen möglich. Die Azoverbindungen sind im Schema auf Seite 149 noch einmal zusammengefaßt.

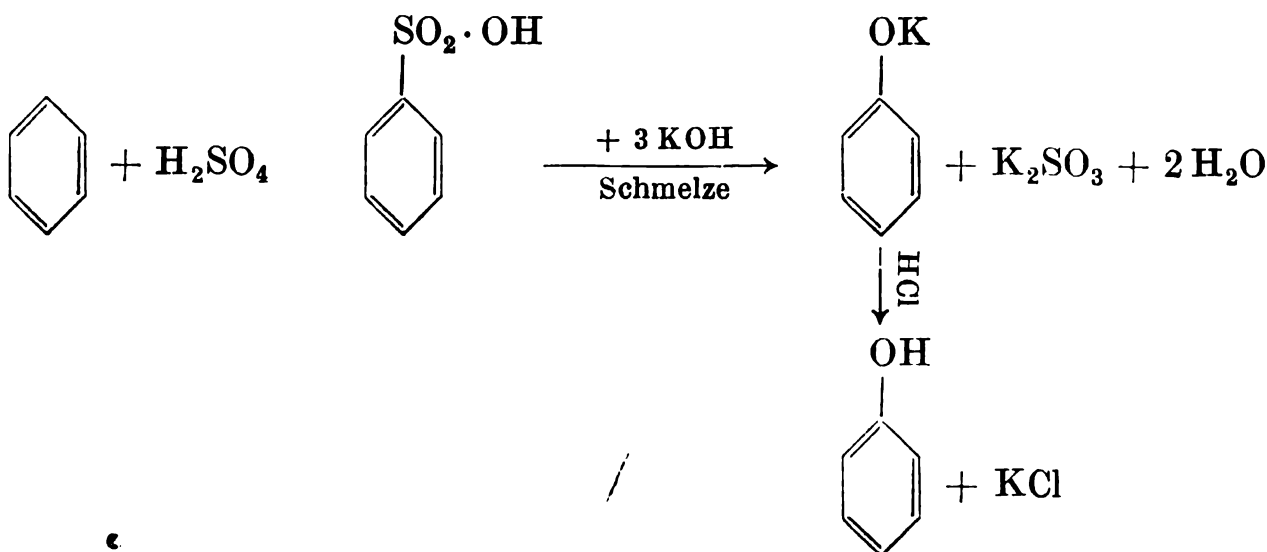
6. Phenole

Phenole leiten sich vom Benzol durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome des Kerns durch Hydroxylgruppen ab. Obwohl sie formal den Alkoholen ähnlich sind, unterscheiden sie sich doch in vieler Beziehung von diesen.

Je nach Zahl der Hydroxyle in der Molekel bezeichnet man die Phenole als ein-, zwei-, dreiwertig usw. Es sind alle Phenole bis zum sechswertigen bekannt, die vier-, fünf- und sechswertigen sind jedoch ohne praktische Bedeutung.

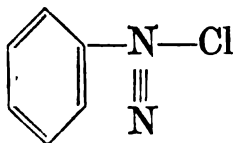
Die einfachste Verbindung, das Phenol, früher Karbolsäure genannt, kommt in beachtlichen Mengen im Steinkohlenteer vor. Der Hauptanteil befindet sich in der zwischen 210°C und 240°C siedenden Fraktion.

Beim Ausschütteln mit Lauge wird es in Mischung mit seinen höheren Homologen gewonnen. Auch aus Benzol kann Phenol durch Alkalischmelze der Benzolsulfonsäure leicht dargestellt werden.



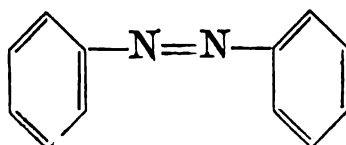
XVI. Azoverbindungen und verwandte Stoffe

Diazoniumverbindung

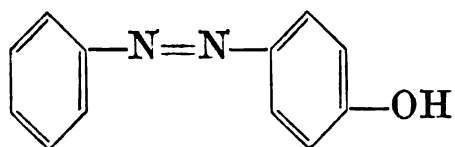


Benzoldiazoniumchlorid

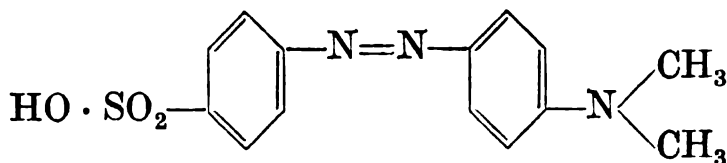
Azoverbindung



Azobenzol

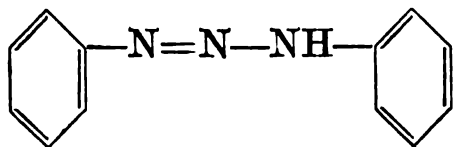


Benzol-azo-phenol

p-Sulfo-benzol-azo-dimethylanilin
(Methylorange)

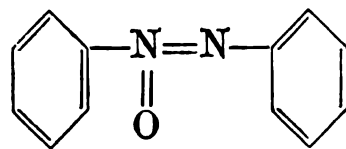
Azofarbstoffe

Diazoaminoverbindungen



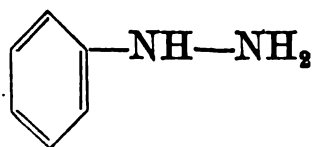
Diazoaminobenzol

Azoxyverbindungen



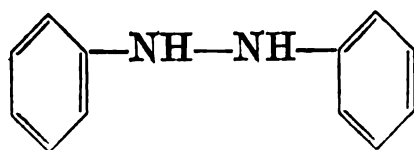
Azoxybenzol

Hydrazine



Phenylhydrazin

Hydrazoverbindungen



Hydrazobenzol

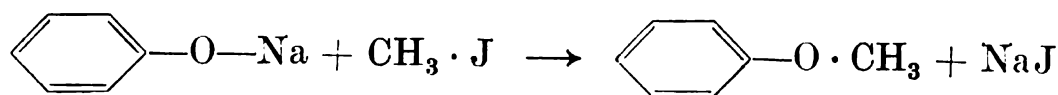
Ein weiteres technisches Darstellungsverfahren beruht auf Erhitzen von Chlorbenzol mit 8%iger Natronlauge unter Druck auf 350°C.

Reines Phenol bildet farblose Nadeln, die an der Luft zerfließen und sich allmählich rötlich verfärben.

Es hat einen eigentümlichen, strengen Geruch, schmilzt bei 43°C und siedet bei 181,3°C. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, erheblich auch in Wasser. Die physiologische Wirksamkeit des Phenols beruht auf seiner Fähigkeit, Eiweiß zu fällen. Es findet als Antiseptikum Verwendung. Zu beachten ist jedoch, daß es auch stark ätzend auf die Haut wirkt und giftig ist.

Die phenolische Oxygruppe verleiht dem Phenol schwach saure Reaktion. In der Salzbildung mit Alkalien unterscheiden sich die Phenole von den Alkoholen. Die Phenolate zeichnen sich durch gute Wasserlöslichkeit aus, werden jedoch bereits durch Kohlensäure zersetzt. Die Wasserstoffatome des Kerns werden durch die Oxygruppe beweglicher, und viele Substitutionsreaktionen verlaufen bei den Phenolen leichter als beim Benzol. So bildet sich z. B. bereits bei Einwirkung von Bromwasser quantitativ Tribromphenol.

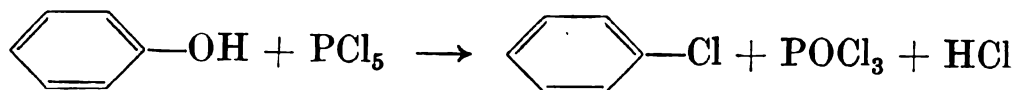
Die Phenole vermögen sowohl Ester als auch Äther zu bilden.



Der entstandene Phenyl-methyl-äther wird als Anisol, der Äthyläther als Phenetol bezeichnet. Die Ester der Phenole sind nicht so leicht wie die der Alkohole darstellbar.

Phenolazetat wird durch Erhitzen von Phenol mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat dargestellt.

Mit Phosphorpentachlorid reagiert Phenol wie alle anderen Hydroxylverbindungen:



Die wichtigste Umsetzung des Phenols ist seine Kondensation mit Formaldehyd, die zu wertvollen Kunstharzen (Phenoplasten) führt, welche nach ihrem Erfinder *Baekeland* = Bakelite genannt werden. Für den Verlauf dieser Reaktion ist der p_{H} -Wert von entscheidendem Einfluß. Wird die Reaktion mit Alkali katalysiert, so bildet sich ein flüssiges Harz im sogenannten Resol-Zustand (technisch A-Zustand genannt); es ist

weich, plastisch sowie schmelz- und gießbar. Bei weiterem Erhitzen geht es im Bereich von 130°C in den Resitol-Zustand über; es ist nunmehr hart, schmilzt nicht mehr beim Erwärmen, sondern wird nur so weich, daß es sich gerade noch gut pressen läßt. Erhitzt man auf 160...180°C, so geht es schließlich in den Resit-Zustand über. Es ist nun weder schmelzbar noch preßbar und sehr hart.

Dieser Härtungsvorgang ist irreversibel.

Arbeitet man jedoch bei der Kondensation mit sauren Katalysatoren, dann erhält man die sogenannten Novolake. Diese sind zunächst flüsig und nicht ohne weiteres härtbar. Setzt man jedoch den Novolaken Hexamethylentetramin zu und erhitzt, so entstehen Kunstharze, die sehr schnell in Resite übergehen. Derartige Produkte sind technisch als „Schnellpreßmassen“ bekannt.

Chemisch sind diese Vorgänge ähnlich zu deuten wie die Kondensationsreaktionen des Formaldehyds mit Harnstoff, nämlich, daß sich lange Ketten bilden, in denen die Phenol-Molekeln durch CH₂-Gruppen miteinander verknüpft sind.

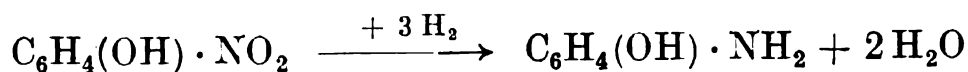
Synthetische Bedeutung haben auch die Nitrophenole. Bei der Nitrierung von Phenol entstehen o- und p-Nitrophenol. Die beiden Isomeren sind leicht durch Destillation mit Wasserdampf zu trennen, weil nur o-Nitrophenol leicht flüchtig ist. Die m-Verbindung gewinnt man auf dem Umweg über das m-Nitranilin.

o-Nitrophenol = gelbe Nadeln F 44°C, Kp 214°C

m-Nitrophenol = gelbe Krist. F 96°C, Kp Zers.

p-Nitrophenol = farbl. Nadeln F 114°C, Kp Zers.

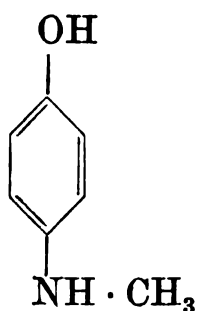
Alle drei Nitrophenole sind in kaltem Wasser kaum löslich. Das farblose p-Nitrophenol gibt mit Basen gelbe Salze und wird daher als Indikator verwendet. Die Nitrophenole sind leicht zu den entsprechenden Aminoverbindungen zu reduzieren.



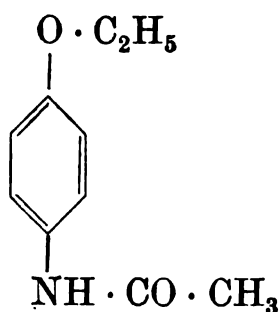
Die Aminophenole sind Ausgangsprodukte vieler Farbstoffe.

Die alkalische Lösung von p-Aminophenol färbt sich beim Stehen an der Luft schnell dunkel, ist jedoch bei Gegenwart von Natriumsulfit haltbar. Derartige durch Sulfit stabilisierte Lösungen von p-Aminophenol (Rodal) und einigen Derivaten dieser Verbindung sind als fotografische

Entwickler in Gebrauch. Namentlich gilt dies für das p-Methylamino-phenol oder Metol:



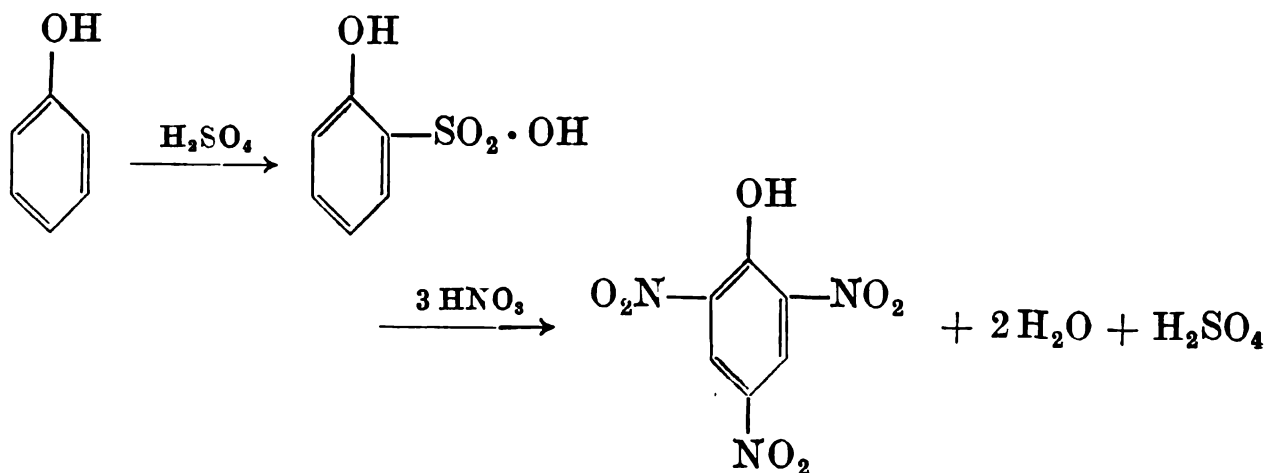
Therapeutisch wird ein Derivat des p-Aminophenols, das Azetyl-p-phenetidin, unter der Bezeichnung Phenazetin verwandt:



Die Dinitrophenole spielen im Holzschutz und als Stäubemittel im Forstschutz gegen Insekten, meist in Mischung mit anderen Chemikalien, eine bedeutende Rolle. Das gegen Schädlinge im Obstbau verwendete Spritzmittel Selinon ist ein Salz des Dinitrokresols.

Die wichtigste Nitroverbindung des Phenols ist das 2.4.6-Trinitrophenol, zunächst Welters Bitter, dann Pikrinsäure genannt.

Sie bildet sich aus den aromatischen Bausteinen vieler pflanzlicher Stoffe wie Wolle, Seide, Leder und Indigo beim Kochen mit konzentrierter Salpetersäure. Zur Darstellung löst man Phenol in konzentrierter Schwefelsäure und läßt auf die entstandenen Phenolsulfonsäuren Salpetersäure einwirken.



Auch direkt aus Benzol kann Pikrinsäure durch Erhitzen mit Salpetersäure und Quecksilbernitrat erhalten werden, wobei zunächst Phenol entsteht.

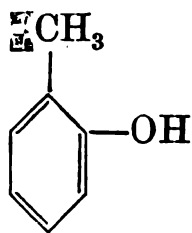
Pikrinsäure bildet schwach gelbe Kristalle, die bei 122°C schmelzen und in kaltem Wasser nur wenig, in heißem jedoch gut und mit intensiver Farbe löslich sind. Sie verpufft beim schnellen Erhitzen und explodiert heftig (brisant) auf Initialimpuls durch andere Sprengstoffe wie Schwarzpulver.

Ihre Salze sind intensiv gelb und kristallisieren meist gut. Blei- und Silberpikrat sind fast so empfindlich gegen Schlag und Stoß wie Knallquecksilber. In der Fabrikation zuweilen entstandene Eisensalze haben verheerende Explosionen hervorgerufen. Daher sind die Pikrinsäure und ihr Ammoniumsalz als Sprengstoffe weitgehend durch das harmlosere, nicht zur Salzbildung befähigte Trinitrotoluol verdrängt worden.

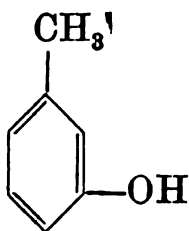
Mit vielen aromatischen Kohlenwasserstoffen vermag Pikrinsäure Additionsverbindungen zu bilden, die, da sie gut kristallisieren, häufig zur Isolierung und Identifizierung verwandt werden.

Die wichtigsten Reaktionen der Phenole sind noch einmal in dem Schema auf Seite 154 zusammengefaßt.

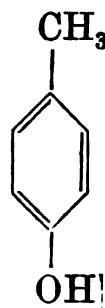
Die nächsten vom Toluol abzuleitenden Homologen des Phenols heißen Kresole:



o-Kresol

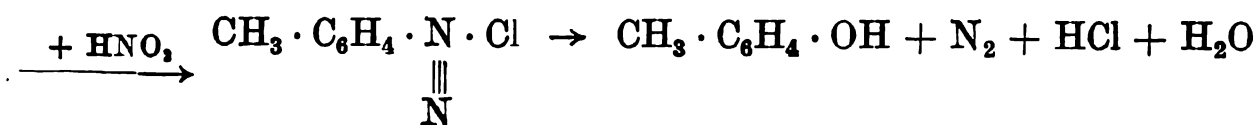
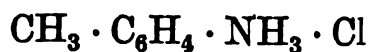


[m-Kresol

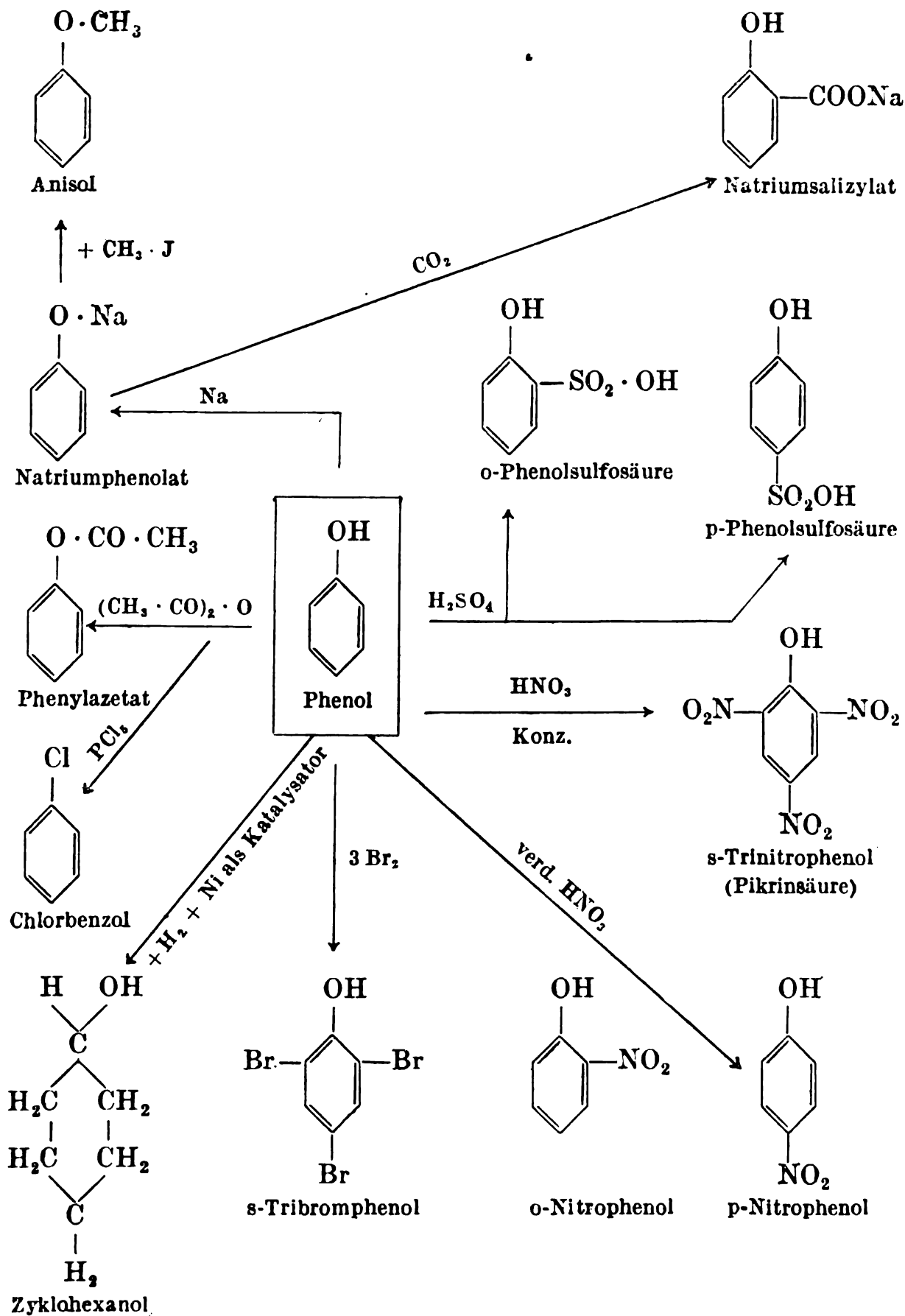


p-Kresol

Alle drei Kresole werden aus dem Steinkohlenteer gewonnen. Man kann sie auch aus den Toluidinen (Aminomethylbenzolen) durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumverbindungen darstellen:



XVII. Reaktionen der Phenole



Es sind Öle oder kristalline Stoffe mit einem starken, dem Phenol ähnlichen Geruch. Sie sind giftig. Ihre Schmelz- und Siedepunkte sind:

o-Kresol: F 30°C , Kp 191°C

m-Kresol: F 4°C , Kp 203°C

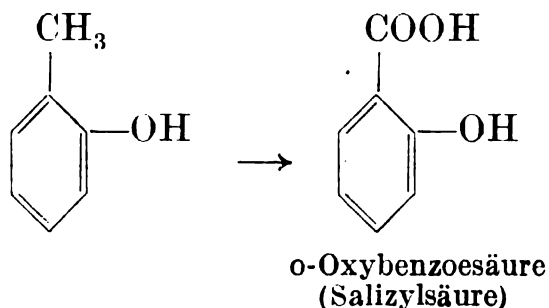
p-Kresol: F 36°C , Kp 202°C

Die Kresole zeigen chemisch fast die gleichen Eigenschaften wie die Phenole. So bilden sie wie diese mit Alkalien Salze, die Kresolate.



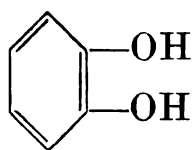
Weiterhin werden auch die Kresole leicht substituiert.

Ihre Oxydation geht leichter als die des Toluols vor sich. Starke Oxydationsmittel wie Peroxyde führen sie in die entsprechenden Oxysäuren über:

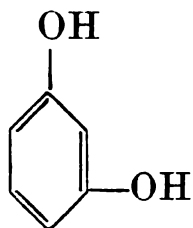


a) Zwei- und mehrwertige Phenole

Die drei zweiwertigen Phenole sind:



o-Dioxybenzol oder Brenzkatechin



m-Dioxybenzol oder Resorcin



p-Dioxybenzol oder Hydrochinon

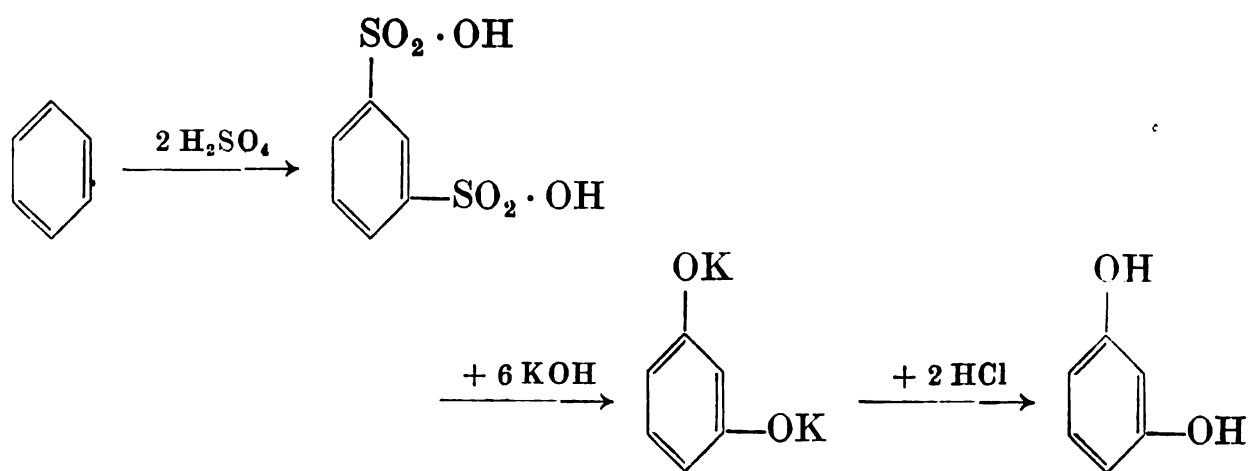
Alle drei bilden farb- und geruchlose Kristalle und lösen sich erheblich in Wasser. Brenzkatechin kann aus Guajakol, seinem Monomethyläther, der im Buchenholzteer vorkommt, gewonnen werden.

Zur technischen Herstellung geht man vom o-Chlorphenol aus, das mit verdünnter Natronlauge und etwas Kupfersulfat erhitzt wird.

Brenzkatechin schmilzt bei 104°C und siedet bei 240°C .

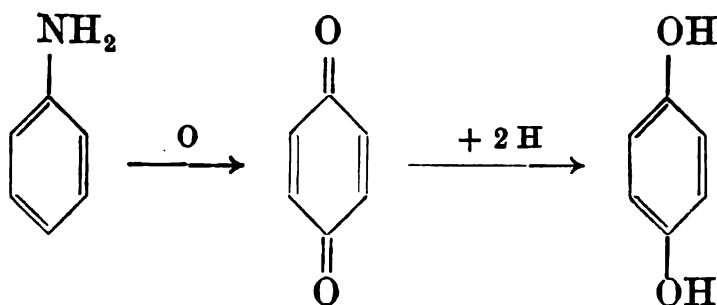
Der Dimethyläther ist unter dem Namen Veratrol bekannt.

Die technische Darstellung des Resorcins geht vom Benzol aus. Dieses wird mit rauchender Schwefelsäure zur m-Benzoldisulfonsäure sulfuriert, die dann durch Kalischmelze in das Kaliumsalz des Resorcins übergeführt wird, aus dem durch Ansäuern die freie Verbindung entsteht.



Resorcin schmilzt bei 110°C und siedet bei $276,5^{\circ}\text{C}$. Es findet zur Synthese von Farbstoffen Verwendung.

Hydrochinon wird in der Technik durch Reduktion von Chinon hergestellt. Man geht dabei vom Anilin aus, das mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure über eine Reihe von grünen und schwarzen Zwischenstufen zum gelben Chinon oxydiert wird:

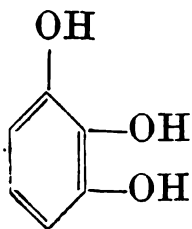


Hydrochinon schmilzt bei 170°C , läßt sich gut sublimieren und siedet bei 285°C . In Wasser ist es weniger löslich als die anderen Oxybenzole. Es besitzt ein ausgeprägtes Reduktionsvermögen, und schon milde Oxy-

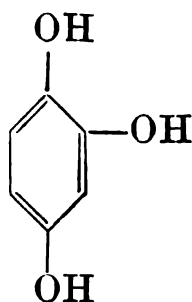
dation verwandelt es in Chinon. Hierauf beruht seine Verwendung als photographischer Entwickler.

Sein Glykosid ist das Arbutin, es findet sich u. a. in den Blättern des Birnbaumes.

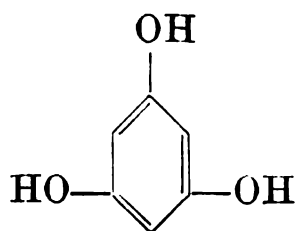
Die dreiwertigen Phenole sind:



1.2.3-Trioxymethylbenzol oder Pyrogallol



1.2.4-Trioxymethylbenzol oder Oxyhydrochinon



1.3.5-Trioxymethylbenzol oder Phloroglucin

Sie lösen sich in Wasser noch besser als die zweiwertigen Phenole und bilden wie diese farblose Kristalle.

Pyrogallol, wird, wie sein Name andeutet, durch Erhitzen von Gallussäure (s. d.) mit Wasser auf $200\cdots 210^{\circ}\text{C}$ unter Druck dargestellt.

Es schmilzt bei 132°C und siedet bei 210°C unter Zersetzung. In alkalischer Lösung ist es ein kräftiges Reduktionsmittel, das aus der Luft leicht Sauerstoff zu absorbieren vermag; so kann 1 g Pyrogallol in alkalischer Lösung etwa 190 cm^3 Sauerstoff aufnehmen. Deshalb wird es als Absorptionsmittel in der Gasanalyse verwendet. Auch dient es als Entwickler in der Fotografie.

Oxyhydrochinon ist ohne praktische Bedeutung.

Phloroglucin kommt als Glykosid in vielen Pflanzen vor und ist ähnlich wie Pyrogallol Baustein bestimmter Gerbstoffe. Es schmilzt wasserfrei bei $217\cdots 219^{\circ}\text{C}$ und sublimiert. Die Lösung in starker Salzsäure ist ein Mittel zum Nachweis verholzter Gewebeteile; es gibt mit dem Lignin ein lebhaftes, aber nicht beständiges Purpurrot. So kann man auch leicht entscheiden, ob Papier Holzschliff enthält, da Zellulose ungefärbt bleibt.

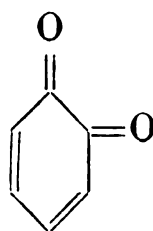
7. Chinone

Die Chinone leiten sich von den aromatischen Dioxyverbindungen durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen und gleichzeitige Bindungsverschiebung ab.

Sie haben folgende Konstitution:



p-Benzochinon



o-Benzochinon

Von diesen beiden Isomeren hat nur die beständigere p-Verbindung praktische Bedeutung. Sie wird in der schon beschriebenen Weise aus Anilin dargestellt.

Auch aus Benzol kann sie durch Einwirkung von Bleidioxyd in 50%iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten werden. Die gelben Kristalle schmelzen bei 115,7°C; sie färben die Haut gelb.

Die oxydative Spaltung von p-Chinon führt zur Maleinsäure (s. d.).

Bei der Reduktion von Chinon zu Hydrochinon bildet sich ein lebhaft grünes Zwischenprodukt, das Chinhydron, eine lockere Verbindung aus je einer Molekel Hydrochinon und Chinon.

Auch die anderen Chinone sind imstande, sich mit ihren Hydrochinonen zu solchen Chinhydronen zu vereinigen.

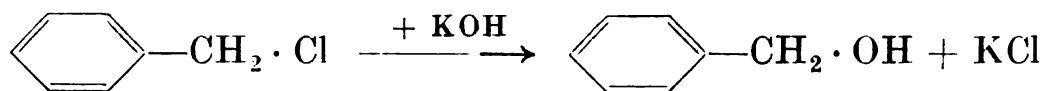
In vielen natürlichen und künstlichen Farbstoffen ist die Farbe durch eine „chinoide Struktur“ bedingt.

8. Benzylverbindungen

Als Benzyl wird das Radikal $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$ — bezeichnet. Benzylverbindungen sind danach Verbindungen des Benzols mit funktionellen Gruppen in der Seitenkette. Sie sind als Toluolabkömmlinge im weiteren Sinne aufzufassen. Die drei möglichen Chlorderivate wurden bereits erwähnt.

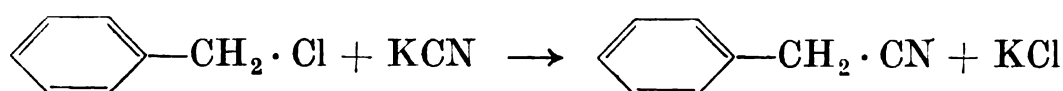
Benzylchlorid ist eine farblose Flüssigkeit mit scharfem Geruch. Es wirkt reizend auf die Schleimhäute, siedet bei 176...179°C und erstarrt bei

—39°C. Beim Kochen von Benzylchlorid mit schwachen wäßrigen Alkalien wird das Chloratom durch die Oxygruppe ersetzt.

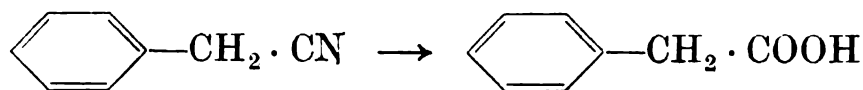


Man erhält den Benzylalkohol, der in seinem chemischen Verhalten den primären aliphatischen Alkoholen entspricht.

Bei Einwirkung von Kaliumzyanid auf Benzylchlorid entsteht Benzylzyanid oder Phenylazetonitril



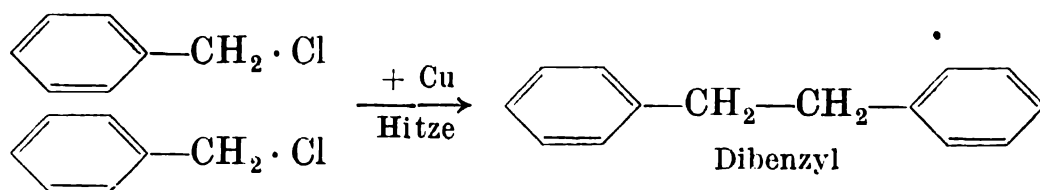
als farblose, stark nach Geranien riechende Flüssigkeit. Als typisches Nitril wird Benzylzyanid durch verdünnte Säuren leicht zu Phenylelessigsäure verseift:



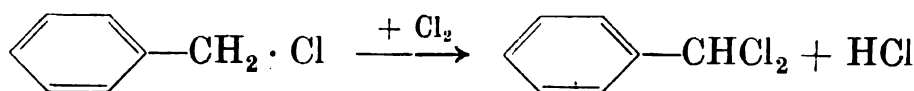
die gleich ihren einfachen Estern angenehm nach Honig riecht.

Erwähnenswert ist die Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome der Methylengruppe des Benzylzyanids. Die Methylengruppe verhält sich hier in mancher Hinsicht ähnlich wie die des Malonesters.

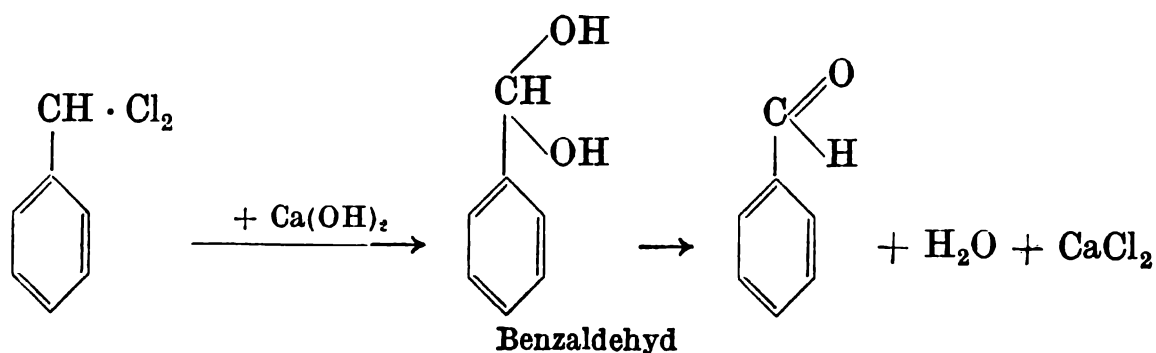
Mit Kupferpulver erhitzt, gibt Benzylchlorid Dibenzyl:



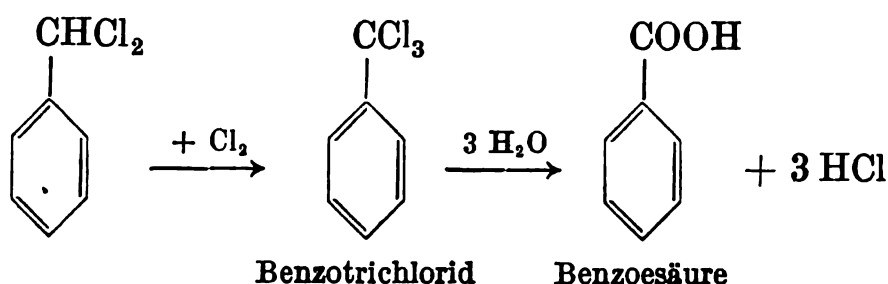
Weitere Einwirkung von Chlor auf Benzylchlorid ohne Katalysatoren führt zum Benzalchlorid (vgl. S. 132):



Benzalchlorid ist eine in Wasser kaum lösliche, farblose, bei 206°C siedende Flüssigkeit. Wenn Benzalchlorid hydrolysiert wird, wie es in der Technik mit Kalkmilch geschieht, erhält man Benzaldehyd:

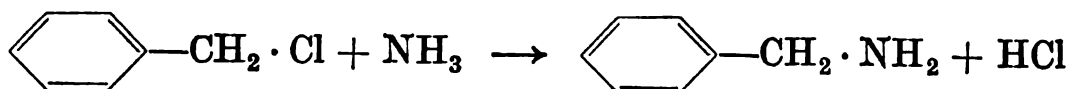


Durch weitere Chlorierung von Benzalchlorid wird Benzotrichlorid erhalten, die Vorstufe zur Benzoesäure, die auf diesem Wege aus Toluol im großen dargestellt wird:

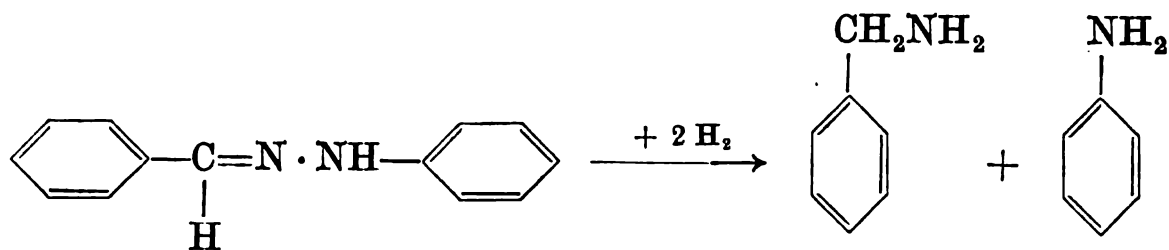


a) Benzylamin

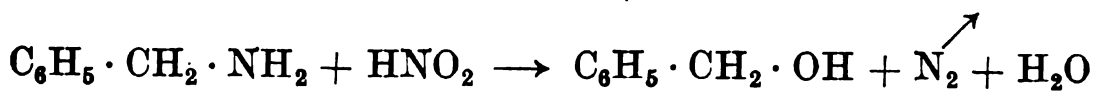
Diese mit den Toluidinen isomere Verbindung kann durch Behandlung von Benzylchlorid mit Ammoniak dargestellt werden:



Auch durch Reduktion von Benzaldehydphenylhydrazon erhält man Benzylamin:



Da die Aminogruppe in der Seitenkette steht, verhält sich das Benzylamin ähnlich wie ein primäres aliphatisches Amin und geht bei Einwirkung von salpetriger Säure nicht zur Diazoniumverbindung über, sondern gibt den Stickstoff frei unter Bildung von Benzylalkohol und Wasser:



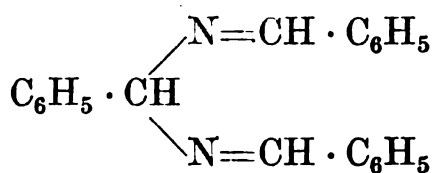
9. Aromatische Aldehyde

Der einfachste und wichtigste Vertreter dieser Gruppe ist der Benzaldehyd. Das in den bitteren Mandeln vorkommende Glykosid Amygdalin wird durch das gleichzeitig vorhandene, aber erst beim Verreiben zur Wirkung kommende Emulsin in Benzaldehyd, Blausäure und Glukose gespalten. Daher wird Benzaldehyd von früher her noch oft als Bittermandelöl bezeichnet.

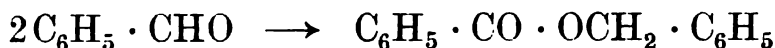
Technisch werden jetzt große Mengen Benzaldehyd statt über Benzalchlorid durch Oxydation von Toluol hergestellt. Dazu leitet man die Dämpfe des Kohlenwasserstoffs im Gemisch mit Luft über erhitztes Vanadium- oder Molybdänoxyd.

Auch bei der Oxydation von Toluol mit Chromylchlorid oder Mangandioxyd wird Benzaldehyd erhalten.

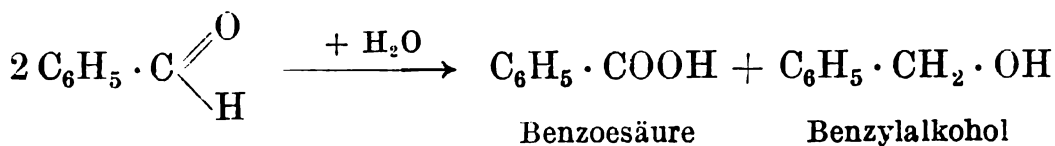
Benzaldehyd ist eine Flüssigkeit von angenehmem Geruch nach bitteren Mandeln, die bei 179°C siedet. In Wasser ist er nur wenig löslich. Seine chemischen Eigenschaften gleichen in vieler Hinsicht denen aliphatischer Aldehyde. Er wird bereits durch den Sauerstoff der Luft zu Benzoesäure oxydiert, reduziert ammoniakalische Silberlösung (jedoch nicht *Fehling'sche* Lösung), bildet mit Natriumhydrogensulfit eine Additionsverbindung, gibt ein Zyanhydrin und bildet ein Oxim und ein Phenylhydrazon. Jedoch besitzen die aromatischen Aldehyde auch einige abweichende Eigenschaften: So entsteht aus Benzaldehyd und Ammoniak keine dem Aldehydammoniak entsprechende Verbindung, sondern Hydrobenzamid:



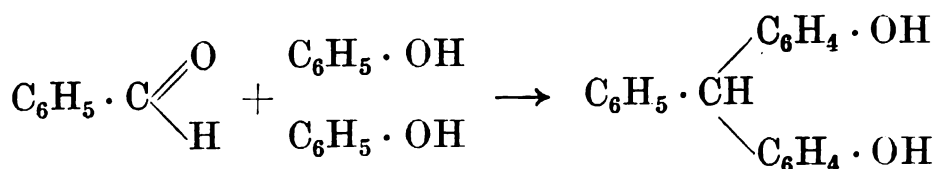
Bei der Einwirkung von Natrium entsteht unter Wärmeabgabe Benzylbenzoat



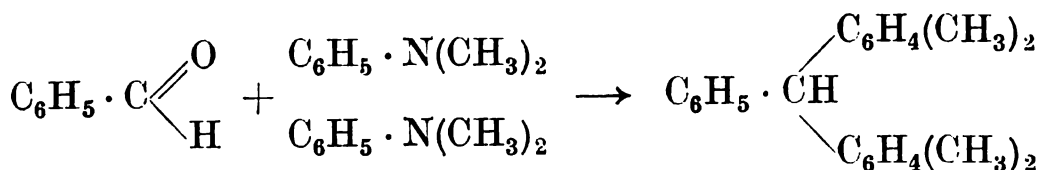
Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge erhält man als Produkte der Cannizzaroschen Reaktion die Komponenten dieses Esters:



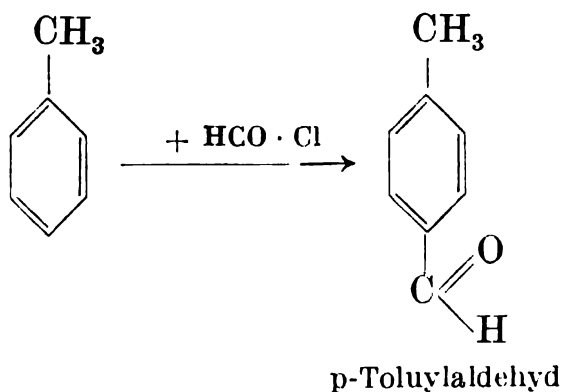
Ferner kondensieren sich aromatische Aldehyde mit Dimethylanilin oder Phenolen leicht zu Triphenylmethanderivaten:



oder

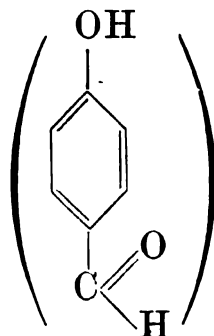
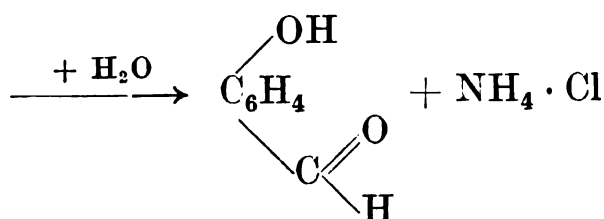
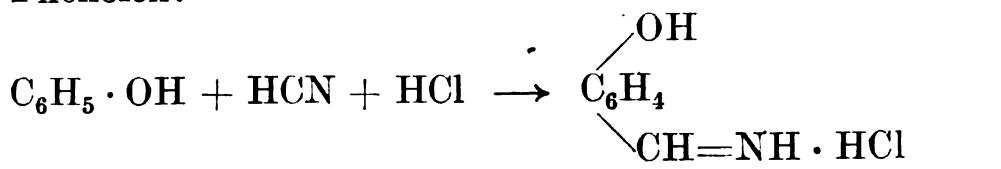


Diese Verbindungen sind als Farbstoffzwischenprodukte wichtig. Homologe des Benzaldehyds können nach *Gattermann-Koch* dargestellt werden, indem man z. B. auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Kupfer(I)-chlorid zugleich Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff einwirken läßt:



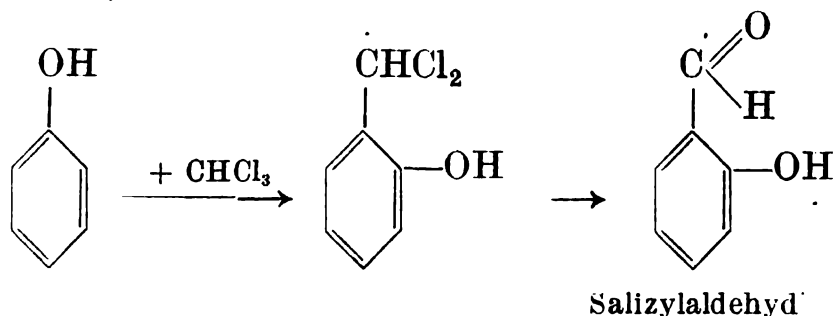
Benzaldehyd kann nach dieser Methode ebenfalls erhalten werden, jedoch muß dann Druck angewandt werden.

Eine Methode zur Darstellung aromatischer Oxyaldehyde, die ebenfalls von *Gattermann* entdeckt wurde, beruht auf der gleichzeitigen Einwirkung von Blausäure und Chlorwasserstoff auf ätherische Lösungen von Phenolen:



Der Methyläther dieses p-Oxybenzaldehyds heißt Anisaldehyd.

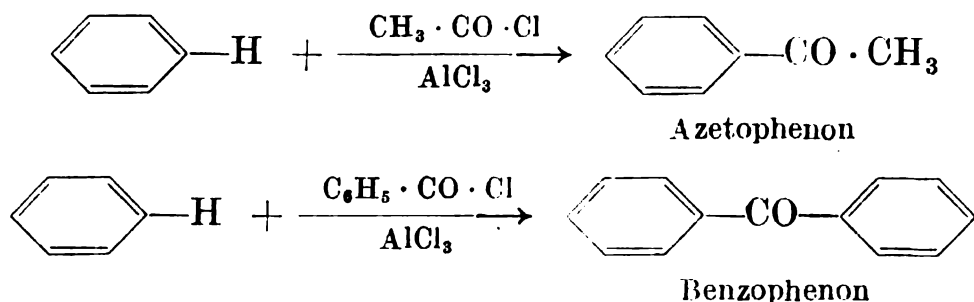
Weiterhin können Oxyaldehyde zuweilen auch mittels der Synthese nach *Tiemann* und *Reimer* durch Einwirkung von Chloroform und Alkali auf Phenole dargestellt werden:



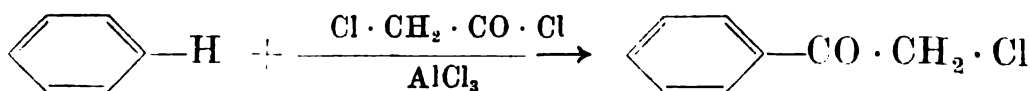
Hierbei entstehen zumeist o-Oxyaldehyde, aber daneben auch p-Oxyaldehyde, Dialdehyde und andere Verbindungen, so daß oft Schwierigkeiten in der Trennung auftreten.

10. Aromatische Ketone

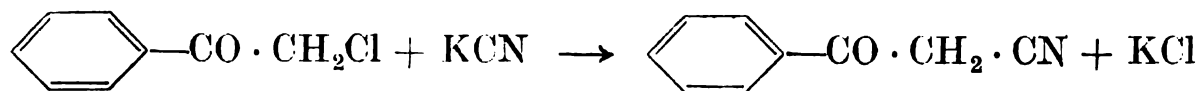
Hier sind zwei Typen möglich, einmal solche mit einem aromatischen und einem aliphatischen Radikal, z. B. Azetophenon oder Methylphenylketon, und zum anderen Ketone mit zwei aromatischen Resten, z. B. Benzophenon oder Diphenylketon. Beide Typen kann man nach *Friedel* und *Crafts* mit wasserfreiem Aluminiumchlorid leicht aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen und Azylochloriden darstellen. Auf diese Weise ergibt Benzol mit Azetylchlorid Azetophenon, mit Benzoylchlorid Benzophenon:



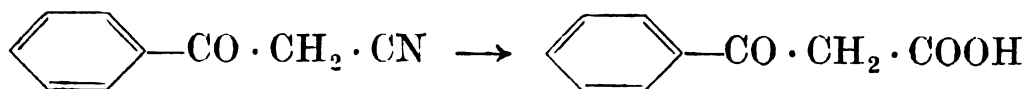
Vielfach können an die Stelle der Säurechloride auch Anhydride treten. Verwendet man an Stelle des Azetylchlorids das Chlorid der Chloressigsäure, so erhält man α -Chlorazetophenon, das vermöge der Beweglichkeit seines Chloratoms Ausgangsmaterial für neue Präparate ist:



So gibt Chlorazetophenon mit Kaliumzyanid das α -Zyanazetophenon oder Benzoylazetonitril:



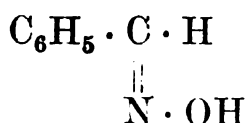
und dieses durch Verseifung Benzoylessigsäure:



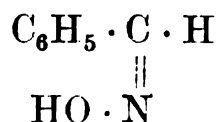
Schon diese wenigen Beispiele machen ersichtlich, wie wertvoll die *Friedel-Craftssche* Synthese für die Praxis ist.

Die Oxime aromatischer Aldehyde und Ketone (soweit diese letzteren zwei verschiedene Radikale besitzen) vermögen in zwei stereoisomeren Formen („Diastereoisomerie“) aufzutreten.

Die beiden isomeren Formen des Benzaldoxims werden durch folgende Formeln wiedergegeben (vgl. Seite 144):

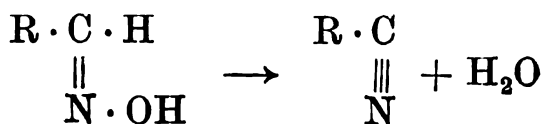


α -Benzaldoxim
(syn-Form)



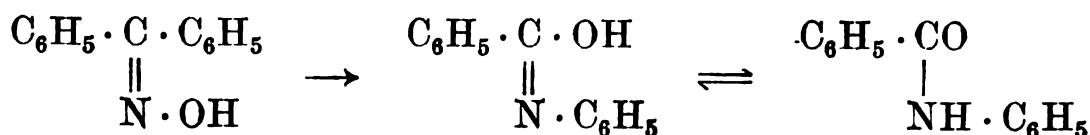
β -Benzaldoxim
(anti-Form)

Bei den Aldoximen geht die syn-Form im Gegensatz zur anti-Form leicht unter Wasserabspaltung in das Nitril über.



Die Ketoxime zeigen eine theoretisch und präparativ sehr interessante Erscheinung, die nach ihrem Entdecker *Beckmannsche* Umlagerung genannt wird:

Behandelt man Ketoxime mit Phosphorpentoxyd oder starken Säuren, so tritt eine Umlagerung derart ein, daß die Oxygruppe mit einem Kohlenwasserstoffrest ihren Platz tauscht:



Es entsteht die Enolform und aus ihr sogleich das Benzanilid selbst.

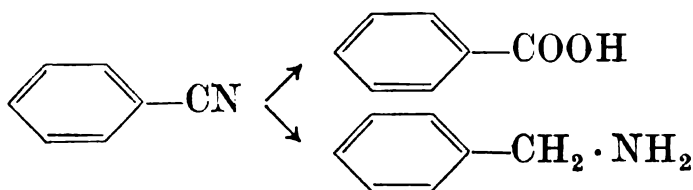
11. Aromatische Zyanverbindungen

Die aromatischen Zyanverbindungen bieten die Möglichkeit, mittels einfacher Reaktionen Seitenketten aufzubauen.

Die einfachste Verbindung dieser Gruppe ist das Phenylzyanid, auch Zyanobenzol oder Benzonitril genannt.

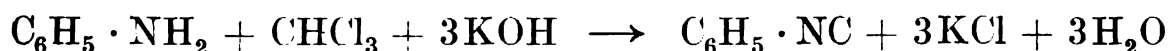
Es kann leicht in der schon beschriebenen Weise aus Anilin über die Diazoniumverbindung mit Hilfe der *Sandmeyerschen* Reaktion dargestellt werden. Phenylzyanid ist ein farbloses, bei 190,7°C siedendes Öl mit einem Geruch, der etwas an Bittermandelöl erinnert. Die chemischen Eigenschaften entsprechen denen aliphatischer Zyanide.

Bei der Verseifung entsteht Benzoesäure, durch Reduktion Benzylamin:



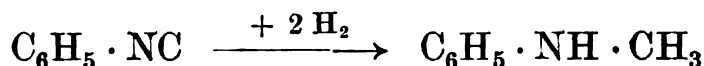
Der einfachste aromatische Vertreter der Isozyanide ist das Phenylisozyanid: $C_6H_5 \cdot NC$.

Es kann leicht durch Umsetzung von Anilin mit Chloroform und Kalilauge in alkoholischer Lösung dargestellt werden (vgl. aliphatische Isozyanide).



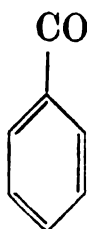
Der auftretende unerträgliche Geruch macht die Reaktion zu einem Nachweismittel für Anilin.

Bei der Reduktion geht es in Methylanilin über:

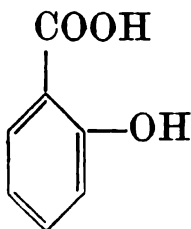


12. Aromatische Säuren

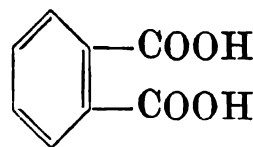
Die wichtigsten Vertreter sind:



Benzoessäure



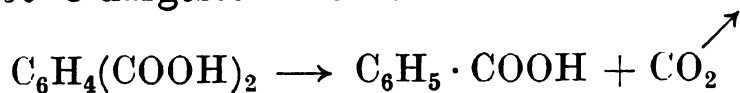
Salizylsäure



o-Phthalsäure

Benzoessäure kommt in Form ihrer Ester in natürlichen Balsamen vor und hat ihren Namen von „Benzoe“-Harz. Zu ihrer Darstellung wird Toluol in Benzotrichlorid verwandelt und dieses mit Wasser erhitzt (vgl. S. 160).

Des weiteren kann Benzoessäure aus Phthalsäure durch Erhitzen mit Zinkoxyd auf 300°C dargestellt werden:



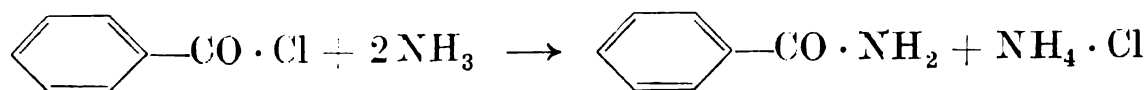
Auch dieses Verfahren hat technische Bedeutung.

Schließlich ist Benzoessäure auch durch Verseifung ihres Nitrils erhältlich. Benzoessäure schmilzt bei 121,4°C, sublimiert leicht und siedet bei 249°C. In warmem Wasser ist sie verhältnismäßig gut löslich und mit Wasserdampf flüchtig. Sie wirkt konservierend auf Nahrungsmittel, wie eingemachte Früchte, ähnlich der Salizylsäure (vgl. folg. Seite), ist aber harmloser als diese.

Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid, Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid bildet sich ein Säurechlorid, das wichtige Benzoylchlorid.

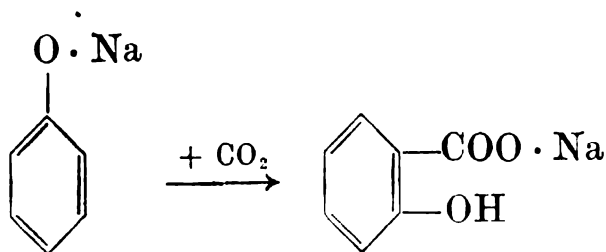
Es wird von kaltem Wasser nur langsam zersetzt, ist also beständiger als Azetylchlorid.

Mit Hilfe von Benzoylchlorid lassen sich zahlreiche andere Benzoylverbindungen darstellen. Mit Ammoniak entsteht Benzamid:



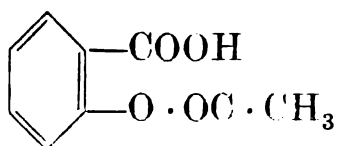
Eine Oxyverbindung der Benzoessäure ist die Salizylsäure. Sowohl die freie Säure als auch ihre Ester sowie der Salizylaldehyd werden in den ätherischen Ölen zahlreicher Pflanzen (Früchten) gefunden.

Technisch wird Salizylsäure als Natriumsalz durch Reaktion von Natriumphenolat mit Kohlendioxyd unter Druck bei etwa 130°C dargestellt (*Kolbesche Synthese*):

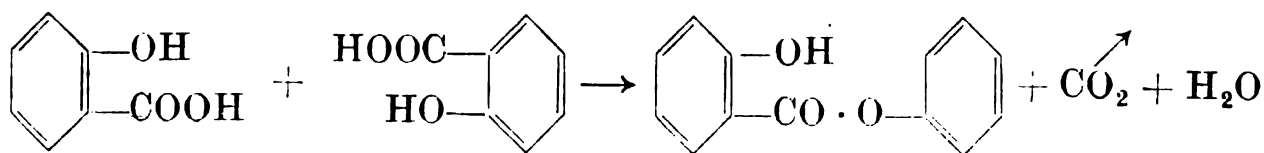


Ferner kann man Salizylsäure durch Schmelzen von o-Kresol mit Kaliumhydroxyd und Bleidioxyd als Oxydationsmittel in guter Ausbeute erhalten.

Die Säure bildet weiße, nadelförmige Kristalle, die bei 156°C schmelzen. Erhitzt man Salizylsäure langsam, so sublimiert sie, während sie sich bei schnellem Erhitzen zersetzt. Salizylsäure ist leicht giftig und wirkt gärungshemmend und fäulniswidrig. Sie ist also ein Konservierungsmittel, jedoch bestehen in der Anwendung einschränkende behördliche Verordnungen. Ihr Natriumsalz wird als Mittel gegen rheumatische Erkrankungen angewandt. Das bekannteste Derivat der Salizylsäure ist die Azetylsalizylsäure, der wesentliche Bestandteil des Aspirins:

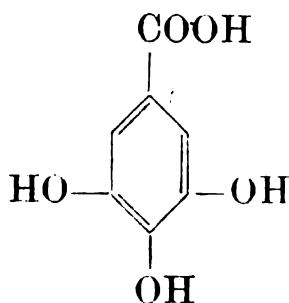


Eine weitere therapeutisch angewandte Verbindung ist das Phenylsalizylat, auch Salol genannt, welches entsteht, wenn Salizylsäure auf 195...220°C erhitzt wird:



Salizylsäuremethylester ist ein wichtiger Riechstoff und im Wintergrünöl (aus *Gaultheria procumbens*) enthalten.

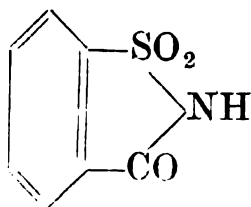
Die bekannteste aromatische Trioxycarbonsäure ist die Gallussäure:



Sie wird in der Natur als Bestandteil von Gerbstoffen angetroffen. Als Gerbstoffe bezeichnet man eine Gruppe meist kompliziert gebauter Verbindungen, die Tierhäute in Leder überzuführen und Eiweiß zu fällen vermögen.

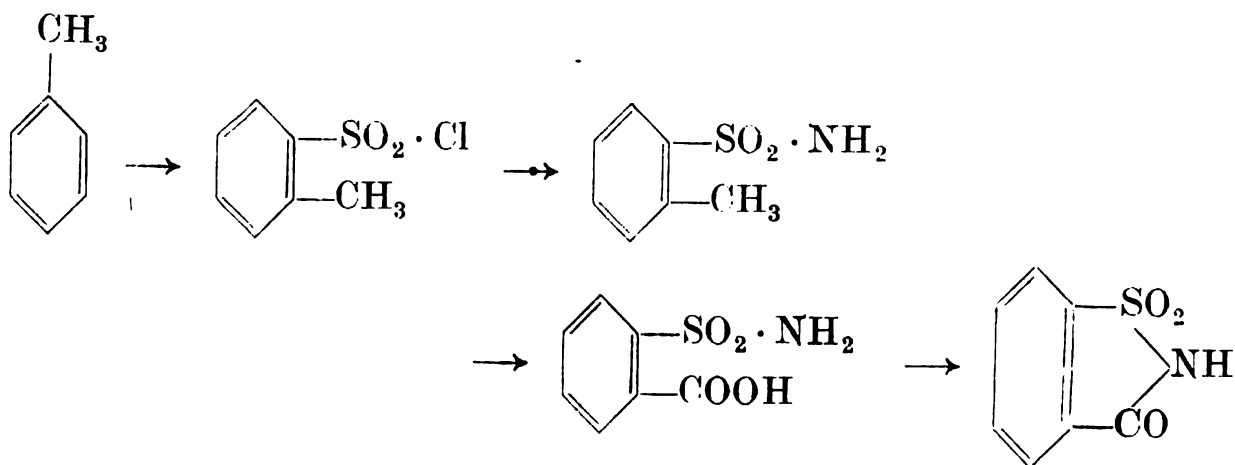
Gallussäure bildet weiße Nadeln, die leicht in Wasser löslich sind. Sie wirkt stark reduzierend. Beim Erhitzen wird Kohlendioxyd abgespalten und, wie schon erwähnt, Pyrogallol gebildet.

Von den zahlreichen weiteren Abkömmlingen der Benzoesäure sei noch das zyklische Imid der o-Sulfobenzoesäure (Benzolsulfinid) erwähnt, das unter dem Namen Saccharin als Süßstoff bekannt ist:

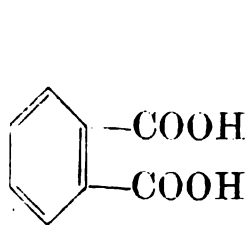


Diese Verbindung zeichnet sich durch einen außergewöhnlich süßen Geschmack aus; ihre Süßkraft ist etwa 500mal so stark wie die des Rohrzuckers. Saccharin wird als Zuckerersatz für Zuckerkrankte verwendet. Nährwert fehlt ihm; es verläßt den Körper unverändert.

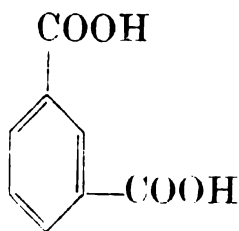
Zur technischen Darstellung geht man vom Toluol aus, das bei Einwirkung von Chlorsulfonsäure neben geringen Mengen p-Verbindung überwiegend o-Toluolsulfochlorid liefert; dieses wird mit Ammoniak zum Sulfamid umgesetzt, sodann oxydiert man die Methylgruppe mit Kaliumpermanganat zur Carboxylgruppe und spaltet schließlich durch Erhitzen eine Molekel Wasser ab:



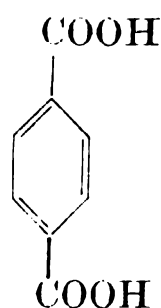
Von der Phthalsäure sind drei Isomere bekannt:



o-Phthalsäure

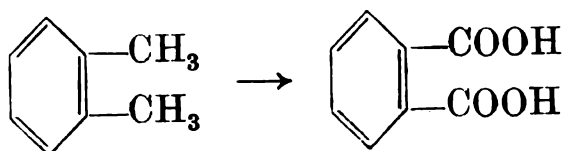


Isophthalsäure



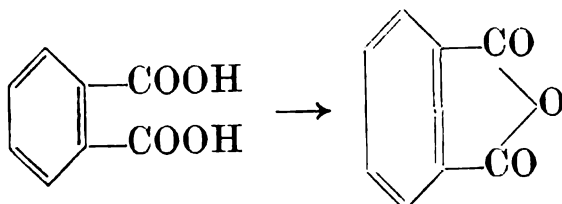
Terephthalsäure

Am wichtigsten ist die o-Verbindung, die durch Oxydation von o-Xylol erhalten werden kann:

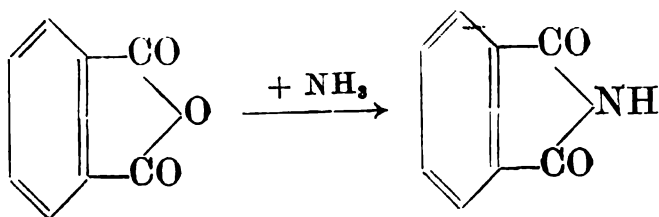


im Großen aber durch oxydative Spaltung des Naphthalins (s. d.) dargestellt wird. Man braucht sie zur Fabrikation von Phthalsäureestern, Anthrachinon, Benzoesäure, Farbstoffen und Kunstharzen.

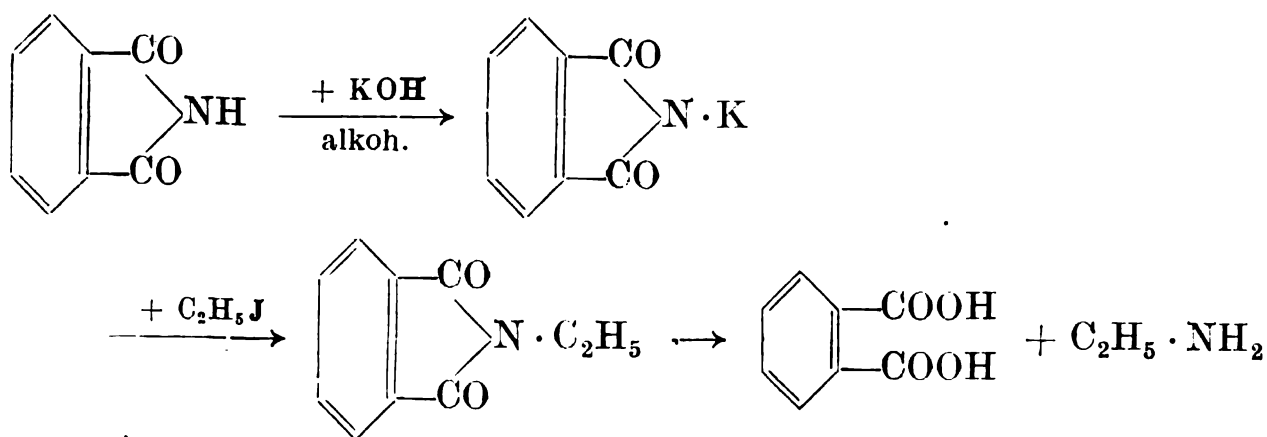
Phthalsäure bildet weiße Kristalle, die bei etwa 200°C unter Wasserabspaltung schmelzen, wodurch das Anhydrid entsteht:



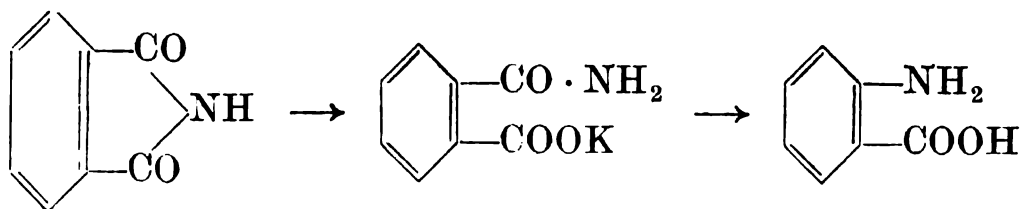
Durch die Anhydridbildung unterscheidet sich die o-Phthalsäure von den anderen Isomeren, die keine Anhydride bilden können. Phthalsäureanhydrid bildet weiße, nadelförmige Kristalle, die bei 128°C schmelzen. Der Siedepunkt liegt bei 284°C. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich. Im Gegensatz zu den aliphatischen Anhydriden reagiert Phthalsäureanhydrid nur sehr langsam mit Wasser unter Bildung von Phthalsäure. Bei der Umsetzung mit Ammoniak wird aus Phthalsäureanhydrid Phthalimid erhalten:



Mit Hilfe von Phthalimid kann man in folgender Weise aliphatische Amine darstellen. Das Wasserstoffatom seiner „Imidgruppe“ ist durch Metall ersetzbar. Bereits bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge scheidet sich Phthalimidkalium aus. Läßt man auf diese Kaliumverbindung Alkylhalide einwirken, so wird das Metall durch die Alkylgruppe ersetzt. Beim Erhitzen der Alkylverbindungen mit Säuren oder Alkalien erhält man dann ein primäres Amin, das frei von sekundärem oder tertiärem Amin ist.



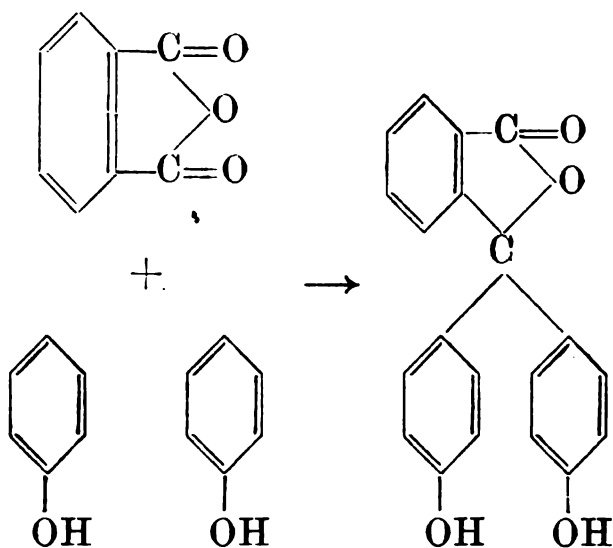
Auch die o-Aminobenzoesäure oder Anthranilsäure, die als Zwischenprodukt der Farbstoff-Fabrikation Bedeutung hat, kann aus Phthalimid durch Einwirkung von Natriumhypobromit oder Chlorkalk dargestellt werden (vgl. S. 46):



Der Methylester der Anthranilsäure riecht angenehm, er ist neben Benzylazetat der Hauptbestandteil des ätherischen Öls der Jasminblüten.

Wird Phthalsäureanhydrid mit Phenolen erhitzt, so bilden sich Triphenylmethanfarbstoffe. Als Beispiel soll die Bildung des als Indikator bekannten Phenolphthaleins beschrieben werden:

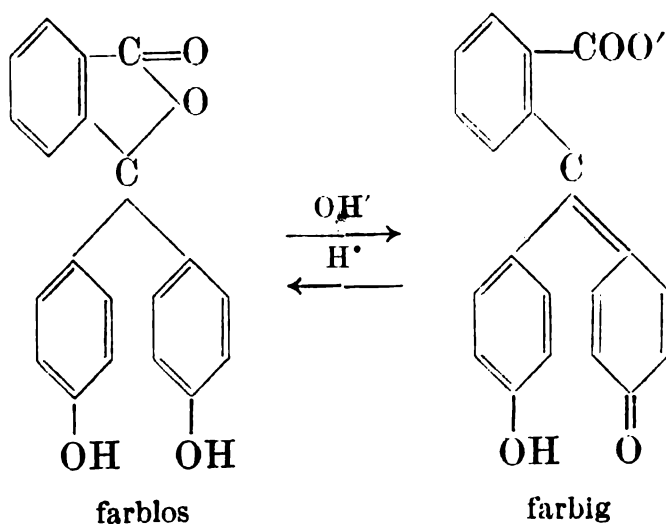
Phthalsäureanhydrid vereinigt sich mit Phenol beim Erhitzen mit Schwefelsäure zum Phenolphthalein:



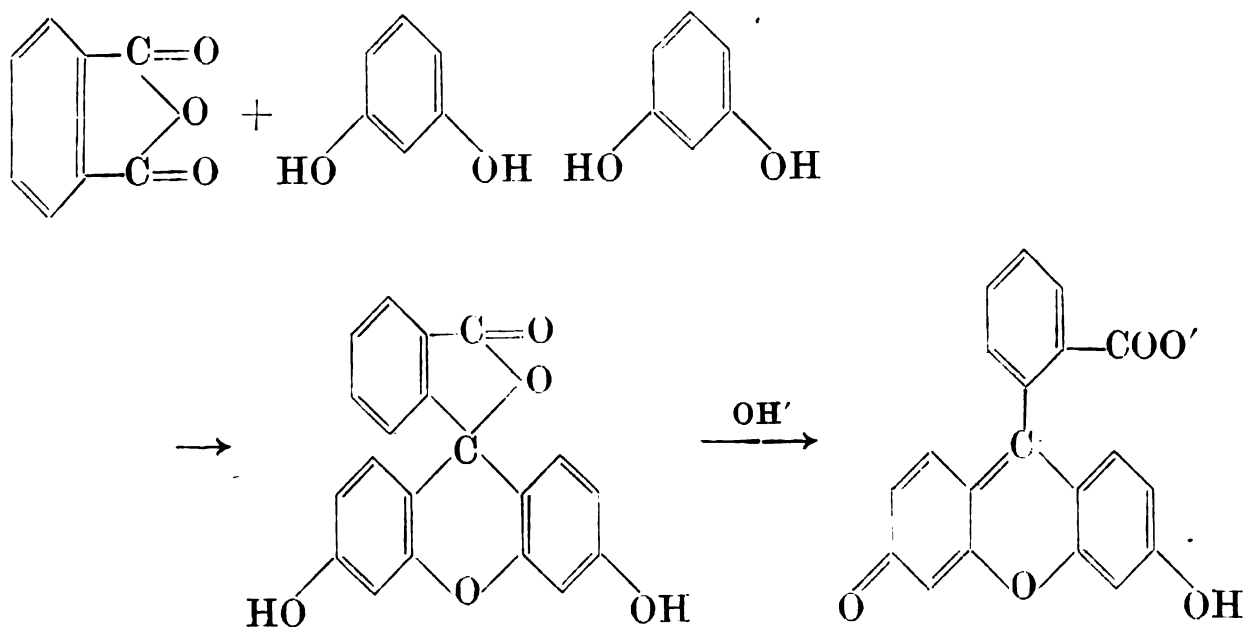
Phenolphthalein

Mit verdünnten Alkalien bildet Phenolphthalein ein Salz; dabei erhält ein Phenolrest chinoide Struktur. Das Zusammentreffen von chinoider und benzoider Struktur innerhalb der Molekel bewirkt eine intensiv rote Farbe des Anions.

Der Übergang der farblosen benzoiden Form in die farbige chinoider Form kann wie folgt aufgefaßt werden:



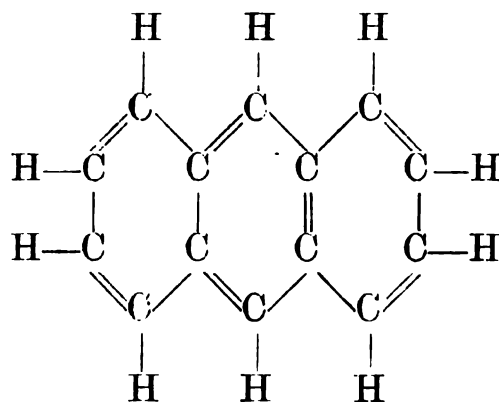
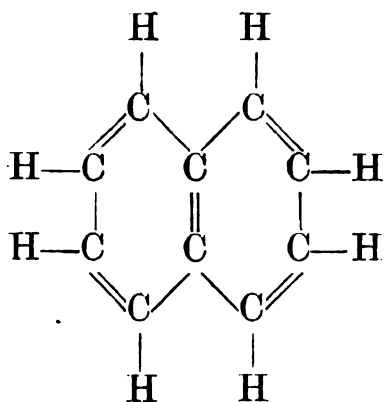
Mit Resorcin kondensiert sich Phthalsäureanhydrid zu Fluoreszeïn:



Kondensationsreaktionen dieser Art können allgemein zwischen inneren Anhydriden und Phenolen, deren p-Stellung unbesetzt ist, stattfinden.

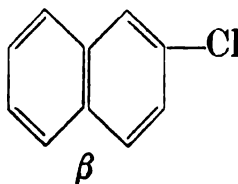
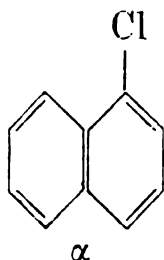
13. Kondensierte Ringsysteme

Es sind zahlreiche Kohlenwasserstoffe bekannt, die aus zwei oder mehreren Benzolkernen mit gemeinsamen Kohlenstoffatomen bestehen. Zwei wichtige Verbindungen dieser Art sind Naphthalin $C_{10}H_8$ und Anthrazen $C_{14}H_{10}$.

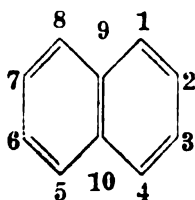


Naphthalin wird aus Steinkohlenteer gewonnen und findet sich bei der Destillation des Teers in der Fraktion, die zwischen 180 und 250°C siedet. In der Kälte scheidet es sich aus dem Destillat ab und wird zur Entfernung von Begleitstoffen mit Schwefelsäure behandelt, wodurch sich nichtflüchtige Sulfonate bilden. Das unangegriffene Naphthalin wird dann sublimiert oder mit Wasserdampf übergetrieben. Die Umsetzungen des Naphthalins werden durch das Vorhandensein der doppelten Benzolringstruktur bestimmt, nur ist die Zahl der Isomeren bei den Substitutionsprodukten ganz erheblich größer.

So sind bereits zwei verschiedene Monosubstitutionsprodukte bekannt, z. B. α - und β -Chlornaphthalin:



Die Bezifferung des Ringes erfolgt in nebenstehender Weise:



Befinden sich zwei Substituenten an *einem* Ring, so wird manchmal auch die Bezeichnung o-, m- und p- verwandt.

Die 1,8- und 2,6-Stellung bezeichnet man auch als „peri“ bzw. „amphi“. Naphthalin kristallisiert in weißen Blättchen, die bei 80°C schmelzen und bei 218°C siedend. Es riecht eigentümlich und ist trotz seines hohen Siedepunktes ziemlich flüchtig. In Wasser ist es nicht, in heißem Alkohol dagegen gut löslich. Auch von Äther, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen wird es leicht gelöst.

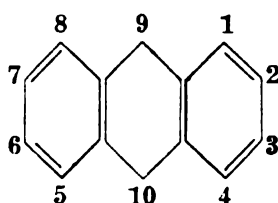
Die chemischen Eigenschaften des Naphthalins sind aus dem nebenstehenden Schema ersichtlich.

Es sei noch auf die außerordentliche technische Bedeutung zahlreicher Naphthalinderivate hingewiesen. Namentlich α - und β -Naphthol und deren verschiedene Sulfonsäuren und Nitroderivate sowie α - und β -Naphthylamin und ihre Substitutionsprodukte sind Komponenten der größten Farbstoffklasse (Azofarbstoffe).

a) Anthrazen

Anthrazen kommt gleichfalls im Steinkohlenteer vor und wird aus diesem nach fraktionierter Destillation der oberhalb 270°C destillierenden Fraktion gewonnen. Es bildet farblose, fluoreszierende Kristalle, schmilzt bei 216°C und siedet bei 340°C. In Benzol ist Anthrazen in der Hitze löslich, in Wasser dagegen nicht.

Die Kohlenstoffatome des Anthrazens werden wie folgt beziffert:

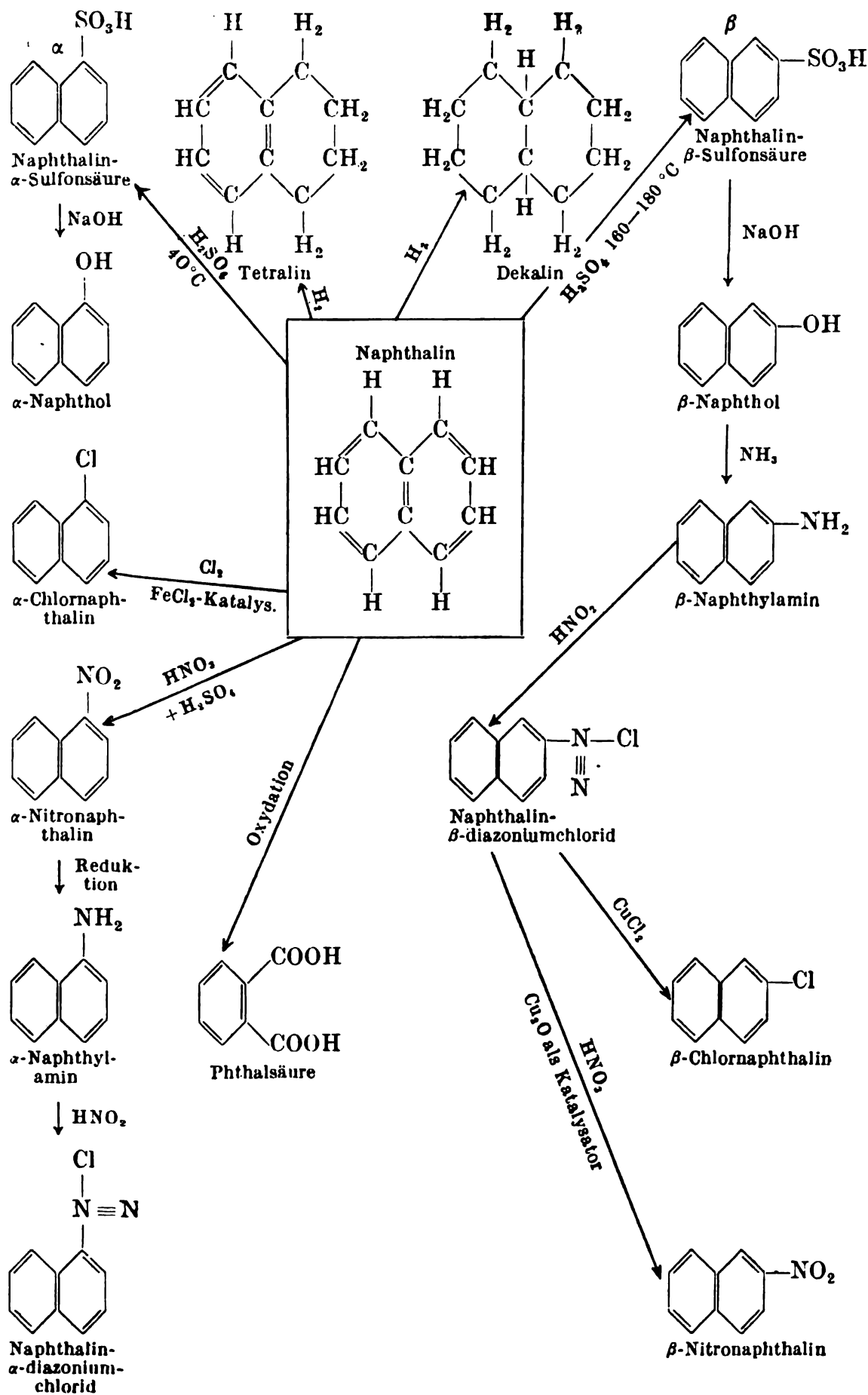


Die Stellungen 9 und 10 bezeichnet man auch als meso(ms)-Stellungen. Wie eine Betrachtung der Formel zeigt, ist die Zahl der theoretisch möglichen isomeren Derivate sehr groß. So gibt es z.B. schon drei isomere Monosubstitutionsprodukte.

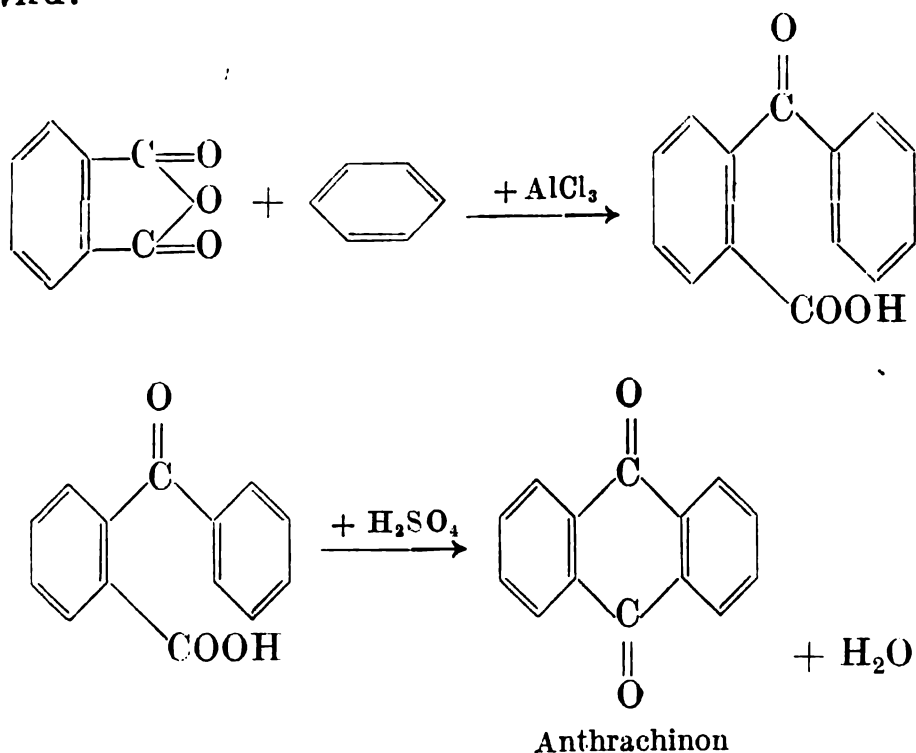
Ein sehr wichtiges Anthrazenderivat ist sein Oxydationsprodukt, das Anthrachinon. Seine Struktur soll mit Hilfe einer Synthese erläutert werden.

Zur Herstellung von Anthrachinon wird eine Lösung von Phthalsäureanhydrid in Benzol mit wasserfreiem Aluminiumchlorid (*Friedel-Crafts*) behandelt. Es entsteht dabei zunächst o-Benzoylbenzoesäure, die unter

XIX. Reaktionen des Naphthalins

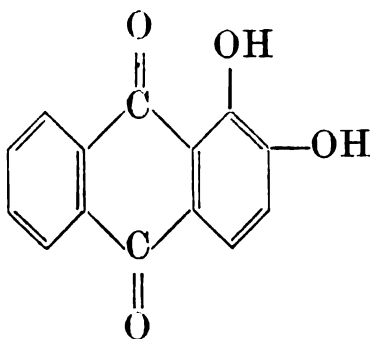


Wasserabspaltung mittels Schwefelsäure in Anthrachinon-(9,10) übergeführt wird:



Anthrachinon bildet gelbe Nadeln, die bei 277°C schmelzen. Es ist stabiler als die Benzochinone.

Mit Schwefelsäure werden die Anthrachinonsulfonsäuren erhalten, die das Ausgangsmaterial für die Alizarinherstellung bilden. Alizarin ist ein 1,2-Dioxyanthrachinon:



Es wurde früher aus der Krappwurzel gewonnen, wird heute jedoch fast ausschließlich aus Anthrazen hergestellt.

Zur Synthese von Alizarin geht man vom Anthrachinon aus, sulfuriert dieses und schmilzt mit Kali unter Zugabe eines Oxydationsmittels wie Salpeter. Aus den entsprechenden Salzen kann Alizarin dann leicht durch Ansäuern erhalten werden. Diese von *Graebe* und *Liebermann* aufgefundene erste Synthese eines natürlichen Farbstoffes war ein Triumph

der Wissenschaft. Sie machte das bisher vorwiegend im Elsaß zum Krappanbau verwendete Ackerland für Ernährungszwecke frei.

Die roten Kristalle sind in Wasser wenig löslich. Der Farbstoff hat wegen seiner Echtheit und leuchtend roten Farbe in der Textilfärberei als Beizenfarbstoff große Bedeutung.

III. Heterozyklische Verbindungen

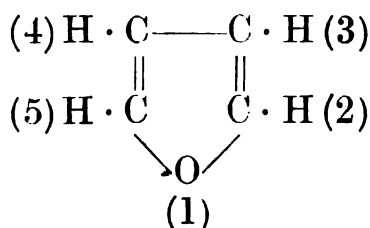
Die Chemie dieser Verbindungen, deren Ringsysteme außer Atomen des Kohlenstoffs noch solche anderer Elemente (meistens Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel) enthalten, ist außerordentlich umfangreich und sowohl wissenschaftlich als auch technisch von großem Interesse.

Es sollen hier aus der Fülle der bekannten Verbindungen nur die wichtigsten oder für die einzelnen Gruppen typischen Vertreter beschrieben werden.

Innerhalb jedes Ringsystems unterscheidet man Verbindungen von aromatischem Charakter, also solche, die konjugierte Doppelbindungen enthalten und ihre Hydrierungsprodukte, also gesättigte Ringe.

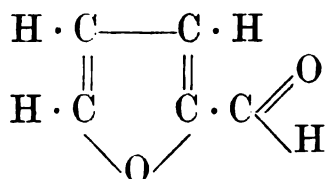
Es soll mit der Beschreibung der Fünfringe begonnen werden.

Das Furan ist ein Fünfring mit einem Sauerstoff als Heteroatom (C_4H_4O):

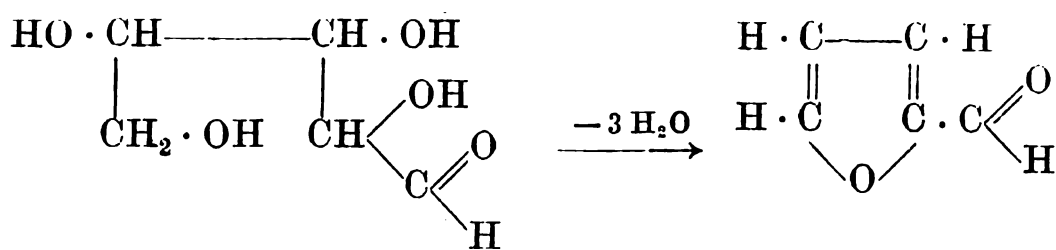


Es ist eine ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 31°C siedet und bei -86°C erstarrt.

Das bekannteste und am leichtesten zugängliche Derivat ist der Furan-2-aldehyd, das Furfurol:



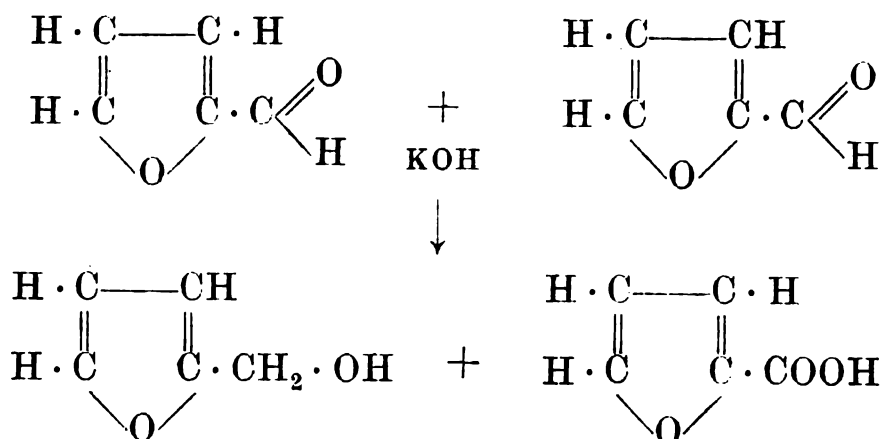
Furfurol kann leicht durch Destillation von Kleie (lat. furfur) mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt werden.



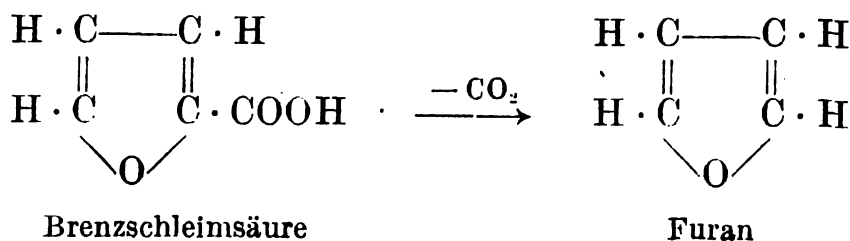
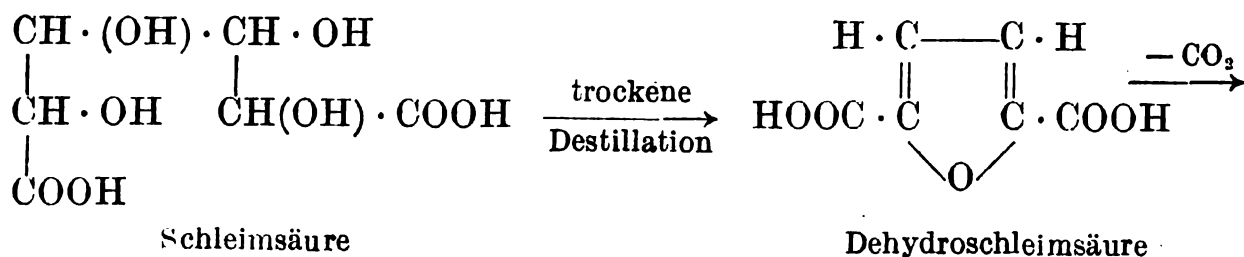
Pentose

Es ist eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft schnell braun färbt, bei 162°C siedet, bei -39°C erstarrt und nach Bittermandelöl (Benzaldehyd) riecht.

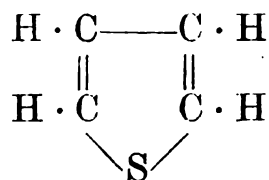
Furfurol ist auch das gebräuchlichste Ausgangsmaterial zur Darstellung von Furanderivaten. Sein Verhalten entspricht dem aromatischer Aldehyde. Die *Cannizzarische* Reaktion führt zum Furfuralkohol und zur Furankarbonsäure-(2) (Brenzschleimsäure):



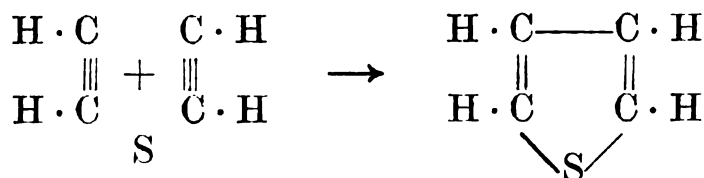
Die folgenden Reaktionen beleuchten die Konstitution derartiger Verbindungen:



Ein Fünfring mit Schwefel als Heteroatom ist das Thiophen:



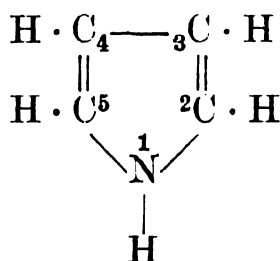
Seine Struktur wird am besten durch die Bildungsweise aus Azetylen und Schwefel ersichtlich:



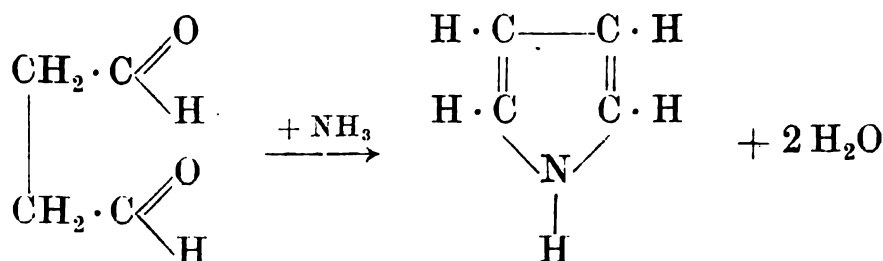
Thiophen ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, die bei 84° C siedet und eine Wichte von 1,0658 g/cm³ bei 20° C hat.

Es ist ein ständiger Begleiter des Benzols aus dem Steinkohlenteer. Eine Abtrennung wird durch Kochen mit Quecksilberoxyd und Essigsäure erreicht. Das Thiophen scheidet sich dann in Form von Thiophendiquecksilberoxyazetat $\text{C}_4\text{H}_2 \cdot \text{S}(\text{Hg} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{Hg} \cdot \text{OH}$ ab. Aus diesem wird Thiophen schon durch Destillation mit Salzsäure abgespalten. Ein anderer Weg ist die Sulfurierung mit starker Schwefelsäure, die Thiophen zuerst angreift.

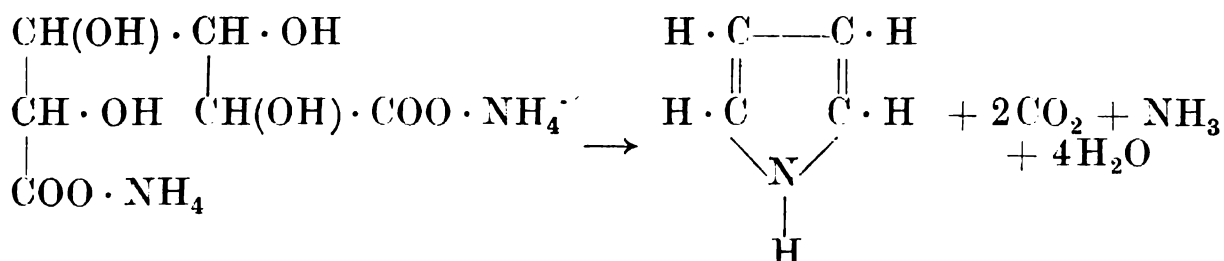
Einen Fünfring mit Stickstoff als Heteroatom hat das Pyrrol:



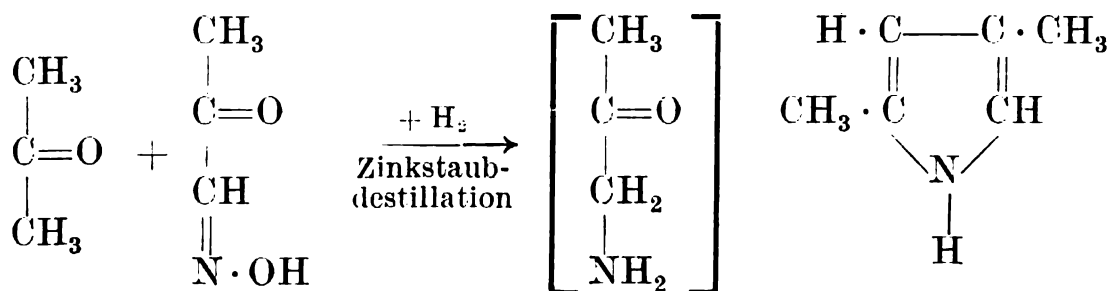
Seine Struktur wird durch die Bildung aus Bernsteinsäuredialdehyd bei Behandlung mit Ammoniak klar:



Man stellt es aus dem Ammoniumsalz der Schleimsäure dar, das beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln auf 180...210°C in Pyrrol, Ammoniak und Kohlendioxyd zerfällt:

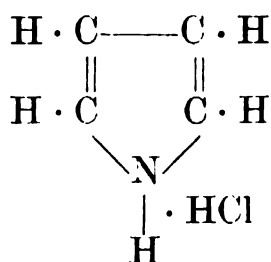


Geht man an Stelle von Bernsteinsäuredialdehyd von 1,4-Diketonen aus, so erhält man statt des Pyrrols seine 2,5-Derivate. Von Bedeutung ist auch die Pyrrolsynthese nach *Knorr*, die von Ketonen im Gemisch mit Monoximen von Diketonen ausgeht.

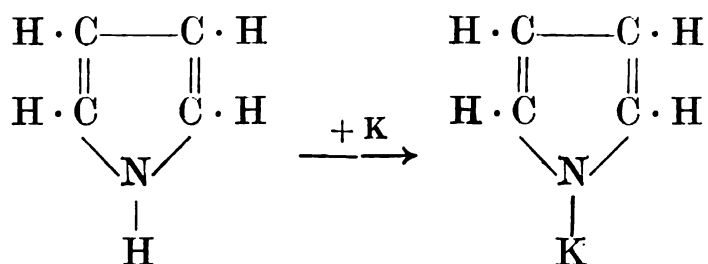


Durch entsprechende Modifikationen dieses Verfahrens sind viele Pyrrol-derivate zugänglich.

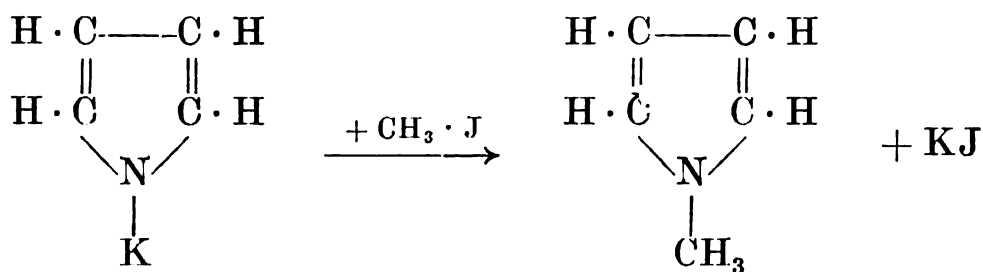
Pyrrol ist ein farbloses Öl, das sich an der Luft leicht braun färbt, in Wasser nur schwer löst und bei 131°C siedet. Seine Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschrot. Die NH-Gruppe des Pyrrols entspricht der eines sekundären Amins. So gibt es das Salz Pyrrolhydrochlorid:



Andererseits kann der Wasserstoff der NH-Gruppe mit metallischem Kalium unter Bildung von Pyrrolkalium ersetzt werden:



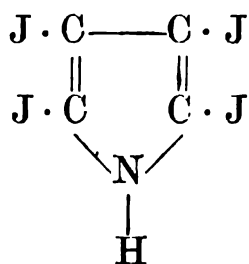
Mit Wasser zersetzt sich dieses Salz zu Pyrrol und Kaliumhydroxyd. Bei Umsetzung mit Alkylhaliden werden die N-Alkylderivate erhalten:



Das Verhalten der NH-Gruppe des Pyrrols entspricht danach etwa dem des Phthalimids, eine Erscheinung, die auf dem Einfluß der benachbarten Doppelbindungen beruht.

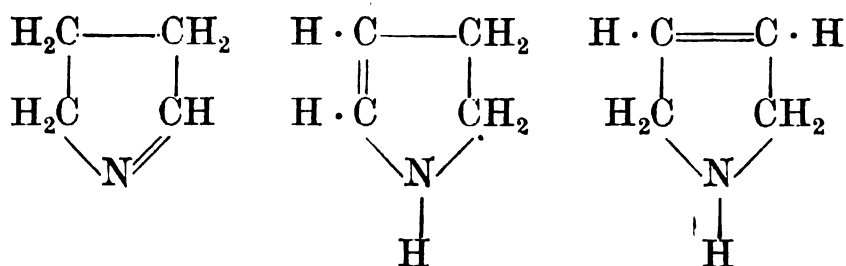
Auch *Grignardsche* Reaktionen können zur Darstellung von Pyrrolderivaten herangezogen werden.

Ähnlich wie im Phenol substituieren die Halogene leicht die Wasserstoffatome des Kerns, und man kann auf diese Weise z. B. mit Jod ein Tetraiodpyrrol erhalten, das in der Medizin als Jodersatz unter dem Namen „Jodol“ bekannt ist. Es hat die antiseptische Wirkung des Jods, ohne jedoch dessen Flüchtigkeit und störenden Geruch aufzuweisen:



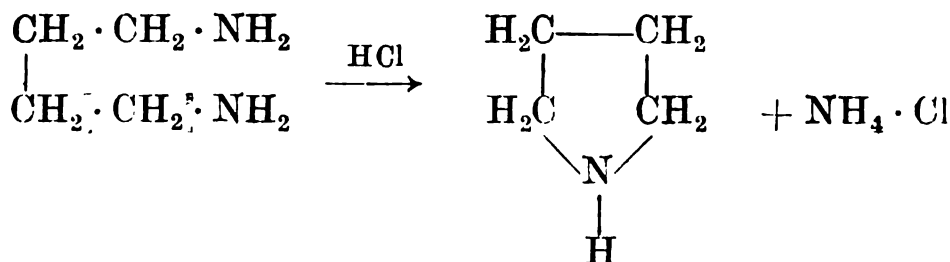
Auch zahlreiche andere das Phenol kennzeichnende Reaktionen finden sich beim Pyrrol wieder. So kuppeln Diazoverbindungen glatt zu den entsprechenden Pyrrolazoverbindungen.

Von naszierendem Wasserstoff wird Pyrrol zu Dihydropyrrol, Pyrrolin genannt, reduziert, welchem eine der folgenden drei Formeln zukommt:



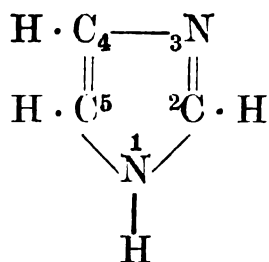
Pyrrolin ist stärker basisch als Pyrrol und hat auch Amingeruch. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 91°C siedet.

Ein weiteres Hydrierungsprodukt des Pyrrols ist das Tetrahydropyrrol, Pyrrolidin genannt. Dieses kann synthetisch durch Erhitzen von Tetramethyldiamin mit Salzsäure erhalten werden:

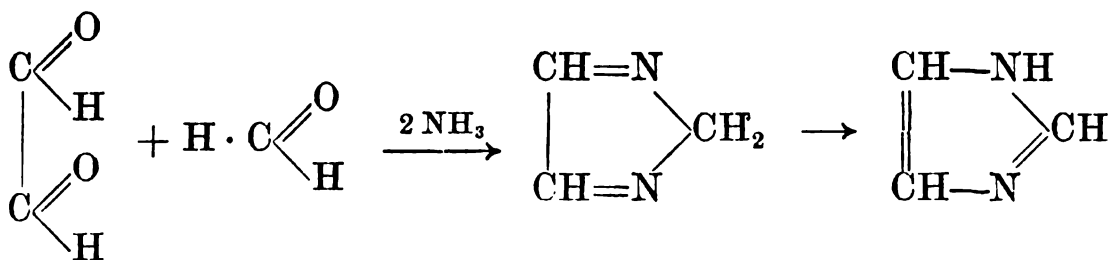


Es ist eine stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit, die bei 87°C siedet. Pyrrolidin ist Baustein vieler wichtiger Eiweißstoffe und einiger Alkaloide.

Ein heterozyklisches Ringsystem mit zwei Stickstoffatomen hat das Imidazol:

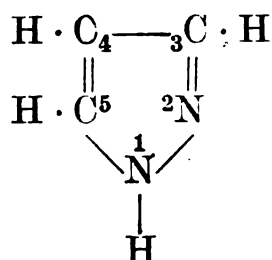


Von den vielen eleganten Synthesen dieser Verbindung soll wegen ihrer Übersichtlichkeit nur eine ältere beschrieben werden, die von Glyoxal, Ammoniak und Formaldehyd ausgeht:

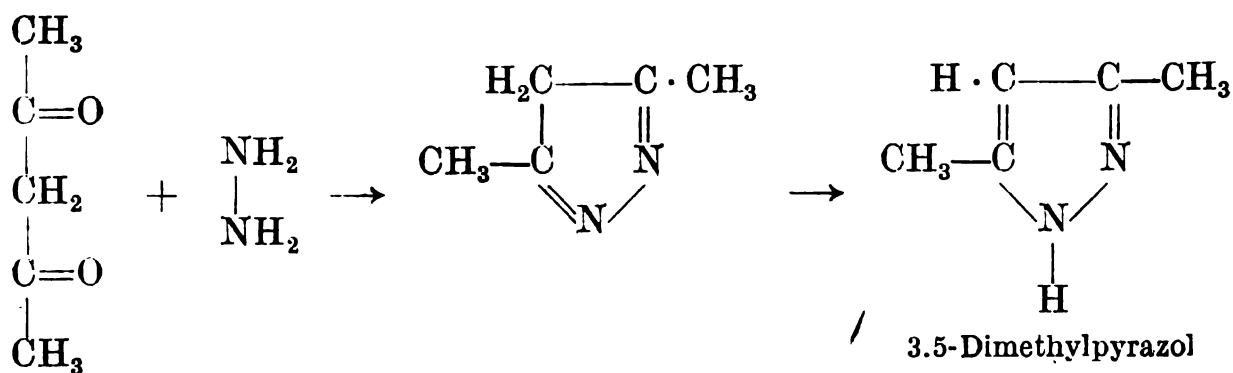


Imidazol und seine Derivate sind im Gegensatz zum Pyrrol starke Basen. Die NH-Gruppe des Imidazols gleicht der des Pyrrols darin, daß ihr Wasserstoffatom durch Metall ersetzbar ist. Gegen Reduktionsmittel sind die Imidazole ungewöhnlich beständig. So ist es bisher in keiner Weise gelungen, an ihre Doppelbindungen Wasserstoff anzulagern. Der Sulfurierung und Nitrierung sind sie in gleichem Maße zugänglich wie die Benzolabkömmlinge.

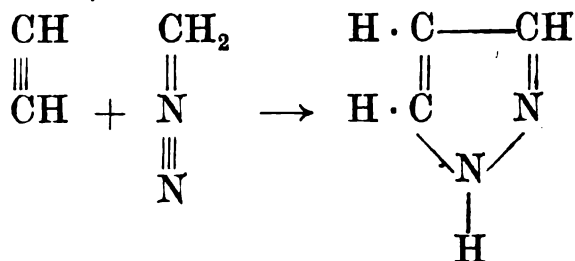
Pyrazol ist ein Isomeres des Imidazols; hier sind die beiden Stickstoffatome benachbart.



Pyrazolderivate kommen in der Natur nicht vor. Synthetisch kann Pyrazol durch Kondensation von Hydrazin mit 1,3-Diketonen erhalten werden:

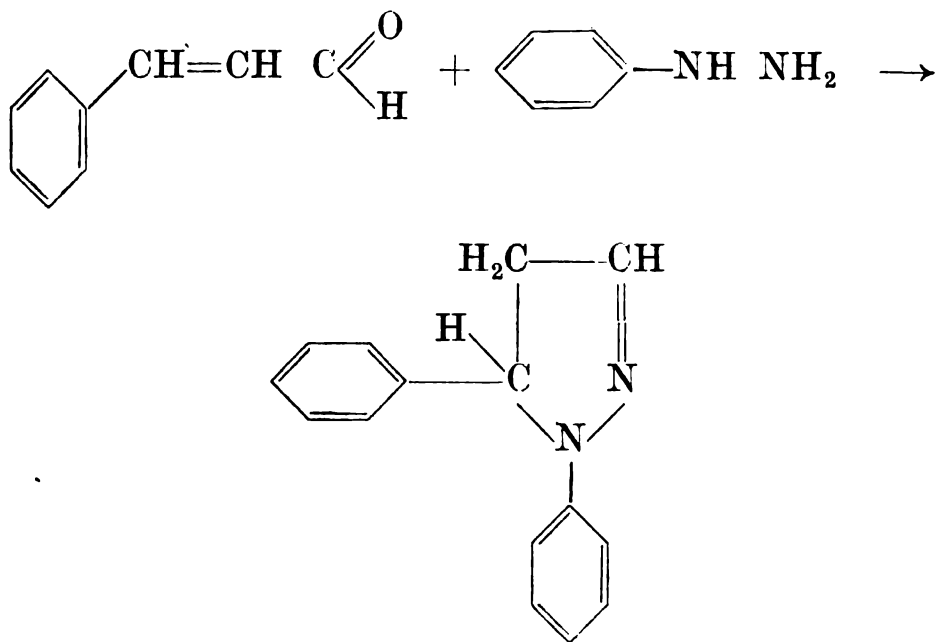


Eine weitere interessante Synthese des Pyrazols beruht auf der Umsetzung von Azetylen mit Diazomethan:

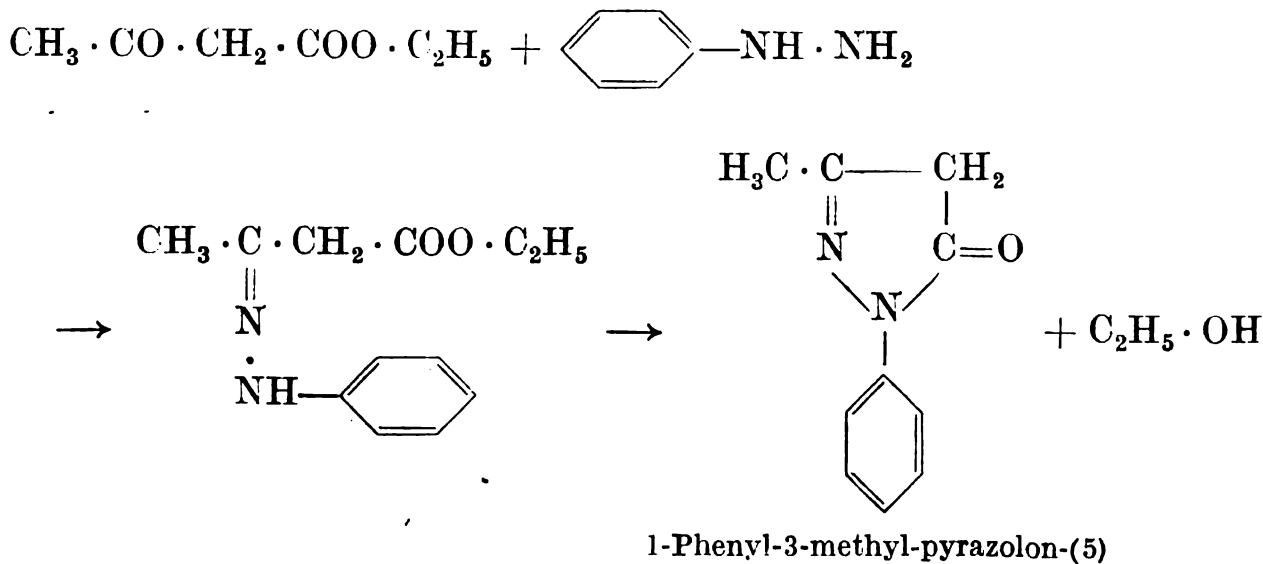


Im Gegensatz zu den Imidazolen sind die Pyrazolderivate nur schwache Basen. Mit naszierendem Wasserstoff wird Pyrazol zu Dihydropyrazol bzw. Pyrazolin hydriert. Die Pyrazoline sind auch unmittelbar aus un-

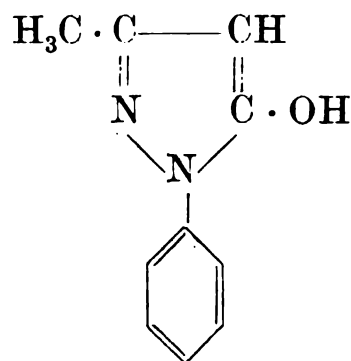
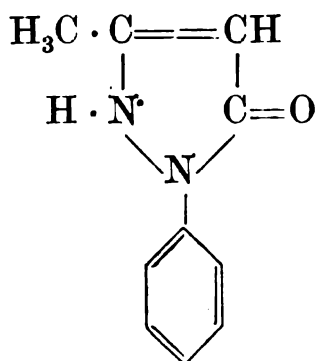
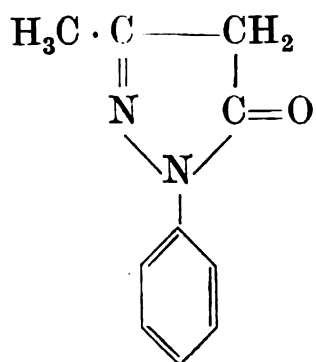
gesättigten Aldehyden oder Ketonen durch Umsetzung mit Hydrazin bzw. dessen Derivaten erhältlich, so z.B. Diphenylpyrazolin aus Zimt-aldehyd und Phenylhydrazin:



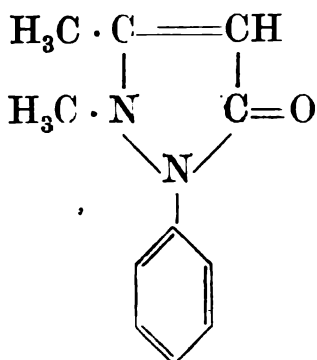
Besondere Bedeutung haben die Ketoderivate der Pyrazoline, die Pyrazolone. Das erste Pyrazolon, Phenyl-methylpyrazolon wurde von *Knorr* durch Umsetzung von Azetessigester mit Phenylhydrazin erhalten:



Bei den Pyrazolonen wird eine eigentümliche Desmotropieerscheinung beobachtet. So vermag z.B. Phenylmethylpyrazolon in drei desmotropen Formen zu reagieren, während nur eine einzige Kristallform bekannt ist.

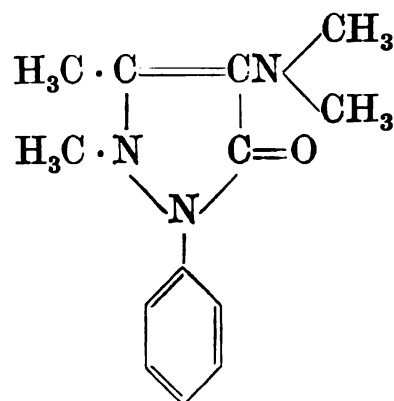
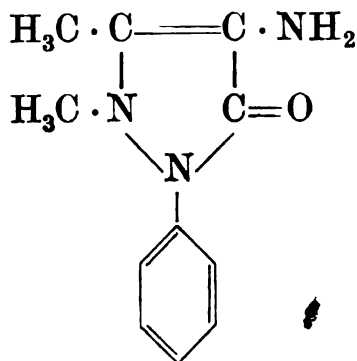
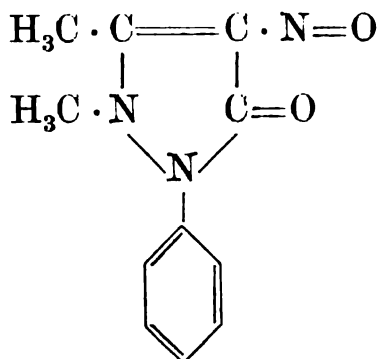
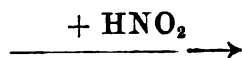
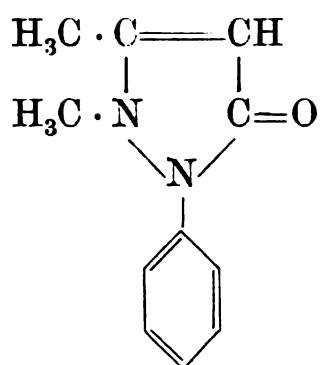


Für das bekannte Fiebermittel Antipyrin, das durch Methylierung von Phenylmethylpyrazolon erhalten werden kann, ist folgende Formel wahrscheinlich:



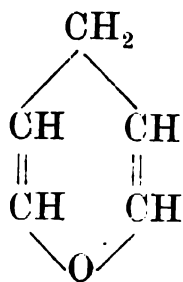
1-Phenyl-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5)

Von dieser Verbindung kann man leicht zu dem bekannten Pyramidon gelangen:

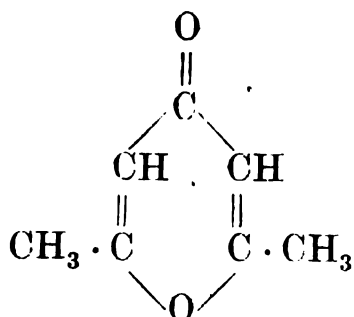


1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylaminopyrazolon-(5)

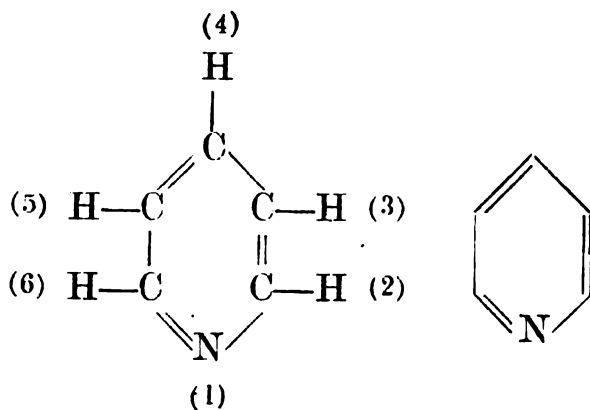
Das Pyran ist der Grundstoff einer großen Zahl heterozyklischer *Sechs-*ring-Verbindungen mit Sauerstoff als Heteroatom:



Da im Ringsystem des Pyrans die Doppelbindungen nicht zueinander konjugiert sind, so fehlt ihnen der sog. aromatische Charakter. Die Keto-derivate des Pyrans sind die Pyrone, z. B. 2,6-Dimethylpyron:

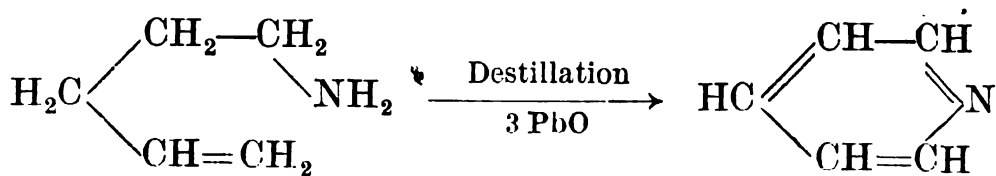


Der wichtigste Vertreter der Hetero-Sechsringe ist das Pyridin mit Stickstoff als Heteroatom:



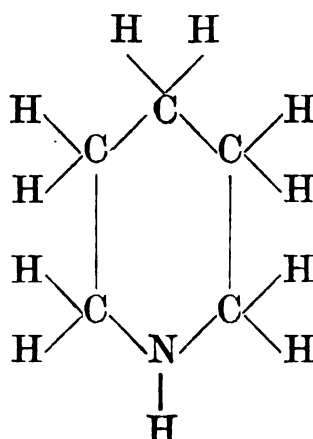
Die Struktur des Pyridins wird durch seine Synthese klar.

Pyridin kann z. B. durch Destillation von β -Allyl-äthylamin über Bleioxyd dargestellt werden:

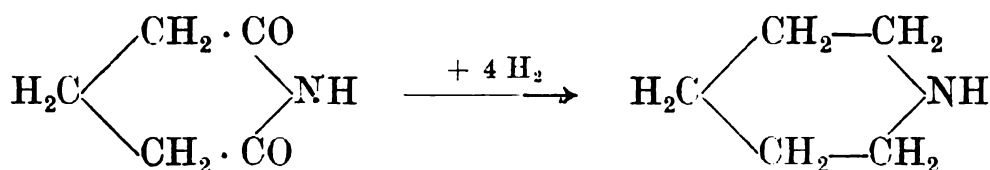


Es ist eine farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, die bei 115°C siedet und bei -42°C erstarrt.

Wie Benzole, so kann auch das Pyridin zu einer Hexahydroverbindung, dem Piperidin, hydriert werden:

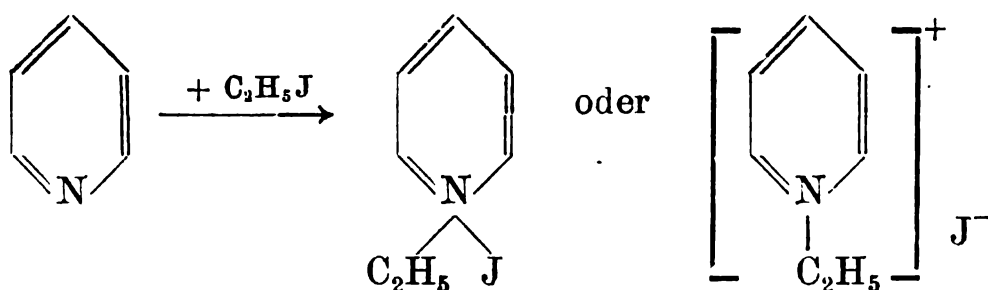


Diese starke Base ist Bestandteil des Piperins im Pfeffer; sie ist auch leicht aus Glutarsäureimid durch Reduktion erhältlich:

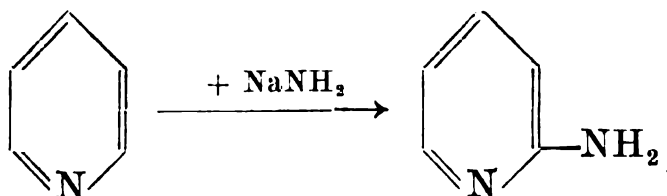


Viele Alkaloide (Pflanzenbasen) leiten sich vom Piperidin ab.

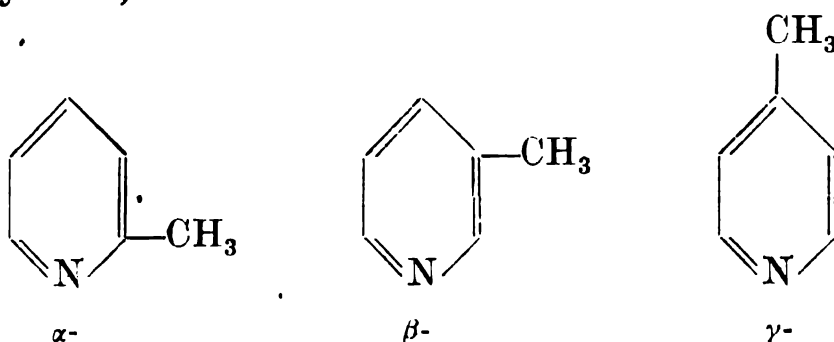
Das chemische Verhalten des Pyridins ist einmal durch den aromatischen Charakter und zum anderen durch die Anwesenheit eines tertiären Aminstickstoffatoms gekennzeichnet. So läßt es sich in die entsprechenden Sulfonsäuren und Nitroverbindungen überführen. Als tertiäres Amin lagert es auch leicht Alkylhalide unter Bildung quartärer Pyridiniumsalze an. Mit Äthyljodid wird Äthylpyridiniumjodid erhalten:



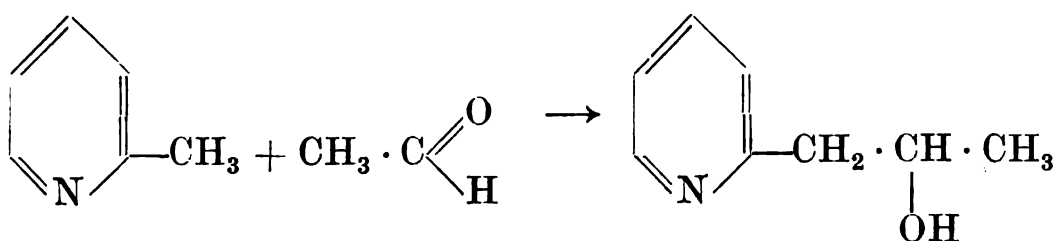
Besonders interessant ist die Umsetzung von Pyridin mit Natriumamid, die direkt zum 2-Aminopyridin führt:



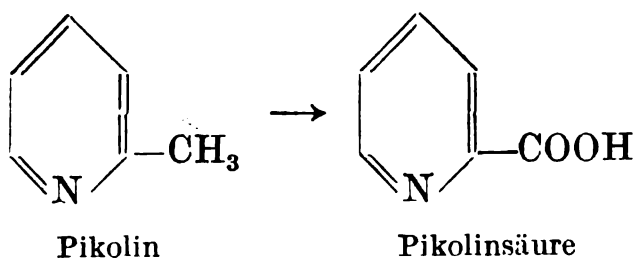
Erwähnenswert sind auch die den Toluolen entsprechenden Methylhomologen des Pyridins, die Pikoline:

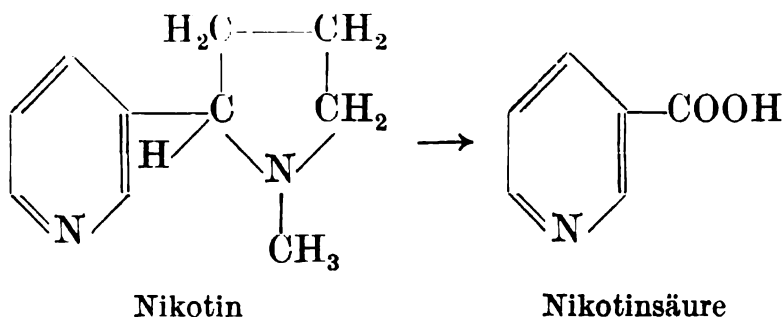


Die Methylgruppen des α - und γ -Pikolins zeichnen sich durch eine außerordentliche Reaktionsfähigkeit aus. So kann man z. B. Pikolin mit Aldehyden zu sekundären Alkoholen umsetzen:

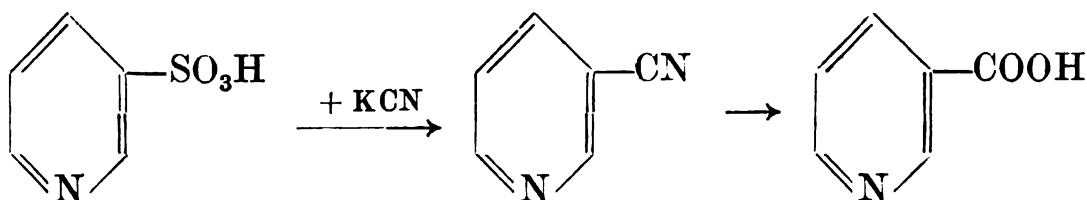


Von den weiteren Derivaten des Pyridins sollen hier nur noch die Pyridinkarbonsäuren(2) und -(3) erwähnt werden, die durch Oxydation des Pikolins bzw. des Tabakalkaloids Nikotin erhalten werden.

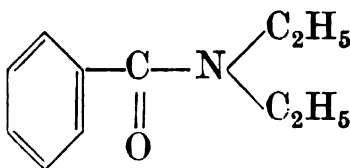




Nikotinsäure wird auch durch Umsetzung der Pyridin-3-sulfonsäure mit Kaliumcyanid und Verseifung des entstandenen Nitrils dargestellt:



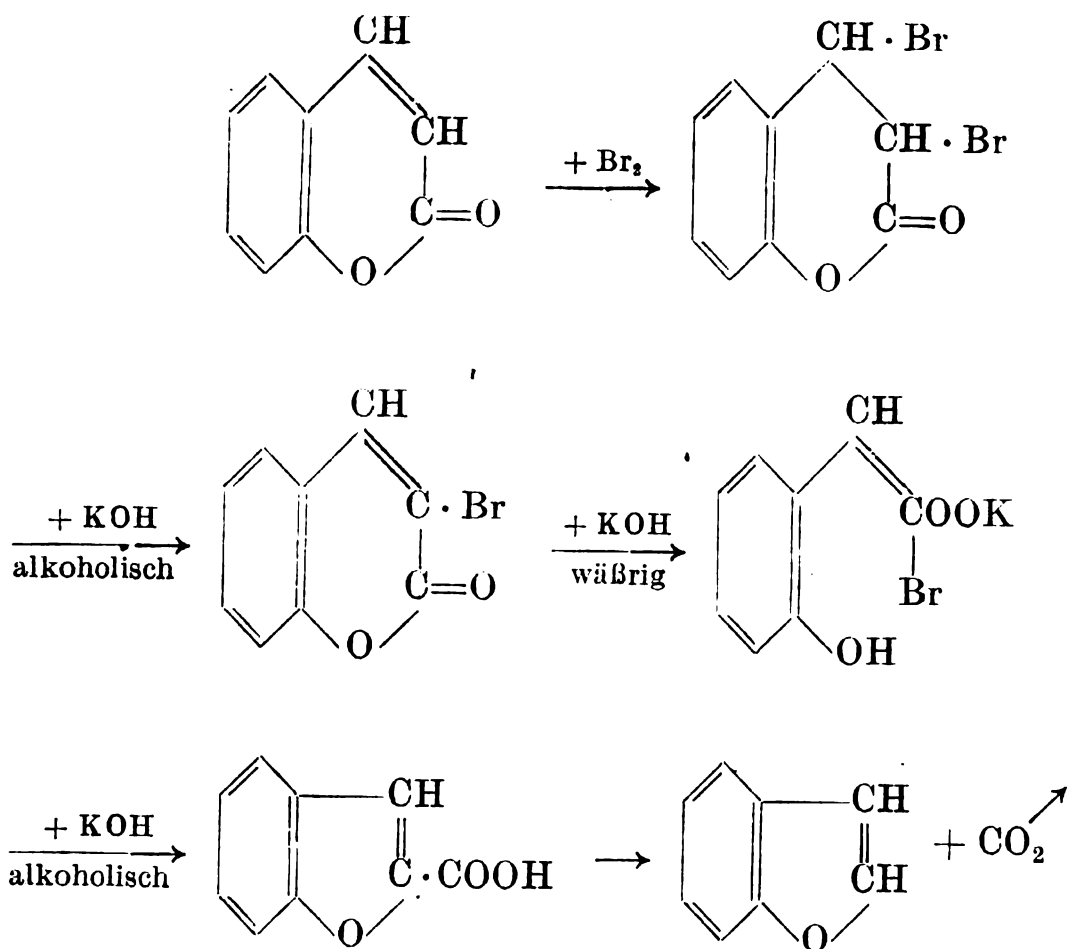
Ihr Amid ist Baustein wichtiger Fermente des Stoffwechsels, ihr Di-äthylamid das bekannte Herzmittel Koramin:



Pyridin und seine Homologen werden aus dem Steinkohlenteer gewonnen. Die Chemie des Pyridins ist weit verzweigt.

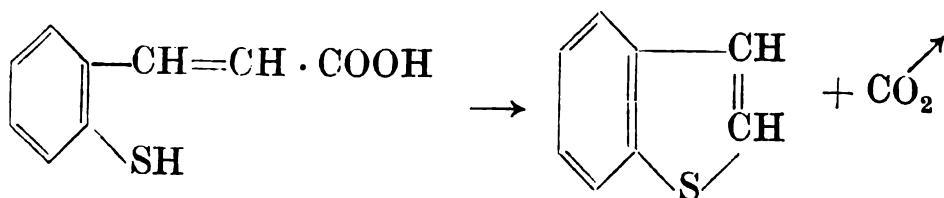
1. Kondensierte heterozyklische Systeme

Wie mit seinesgleichen, so können sich mit Benzol auch Heteroringe in der Weise vereinigen, daß den Ringen zwei Kohlenstoffatome gemeinsam sind. Ein kondensiertes Ringsystem von Benzol mit Furan ist das Kumanon. Dieses ist aus dem Kumin, einem o-Oxy-zimtsäurelaktone, das dem Waldmeister den Wohlgeruch und Geschmack verleiht und sich auch synthetisch leicht aufbauen läßt, zu gewinnen:



Kumaron ist ein Bestandteil des Steinkohlenteers. Es neigt außerordentlich zur Polymerisation, bei der das Kumaronharz entsteht.

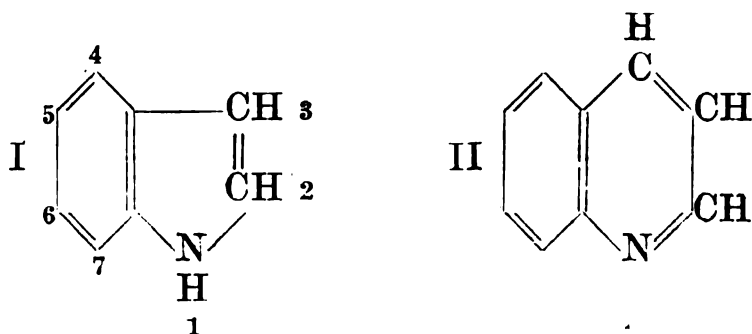
Ein kondensiertes Ringsystem des Thiophens ist das Thionaphthen. Es ist leicht aus o-Merkaptozimtsäure durch Oxydation darstellbar:



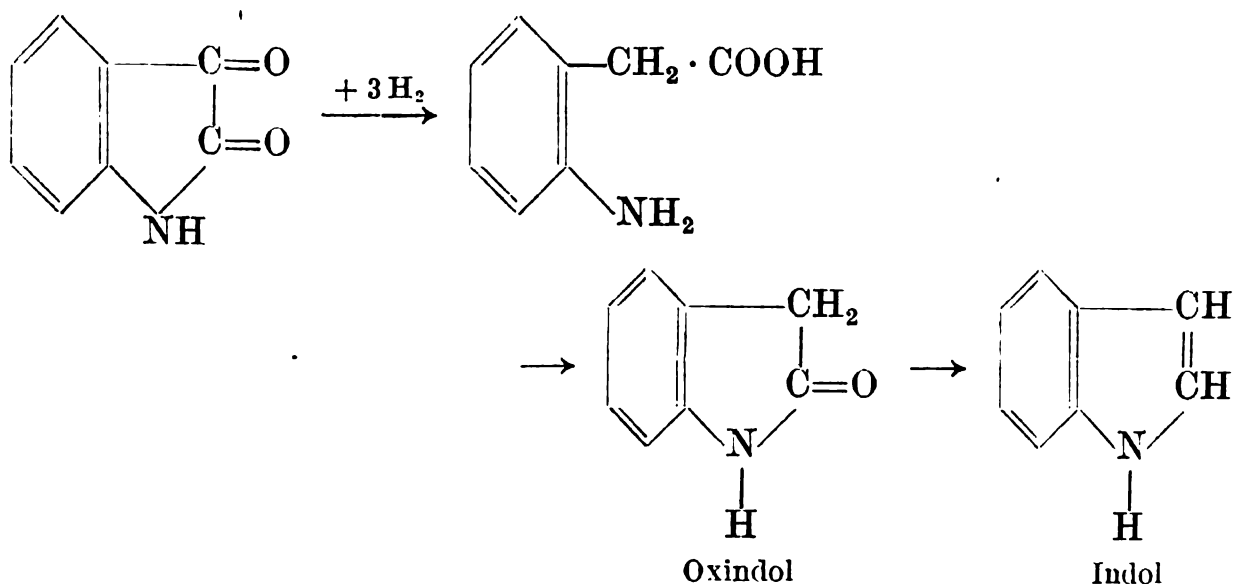
Auch Thionaphthen kommt im Steinkohlenteer vor.

Das dem Kumaron und dem Thionaphthen entsprechende kondensierte Ringsystem des Pyrrols ist das Indol (Formel I).

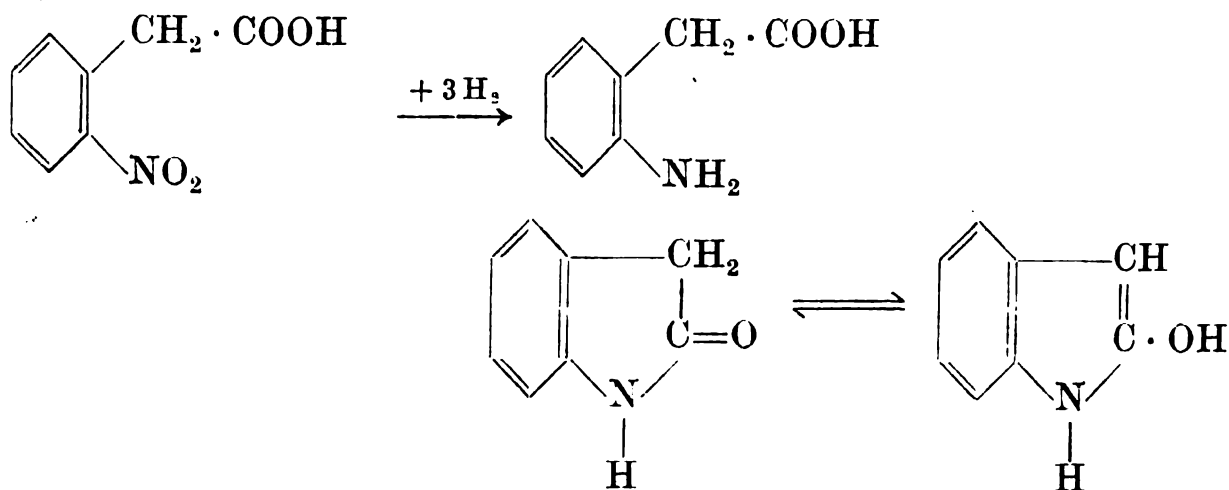
Das höhere Ringhomologe zum Indol ist das Chinolin (Formel II), neben Pyridin im Steinkohlenteer enthalten.



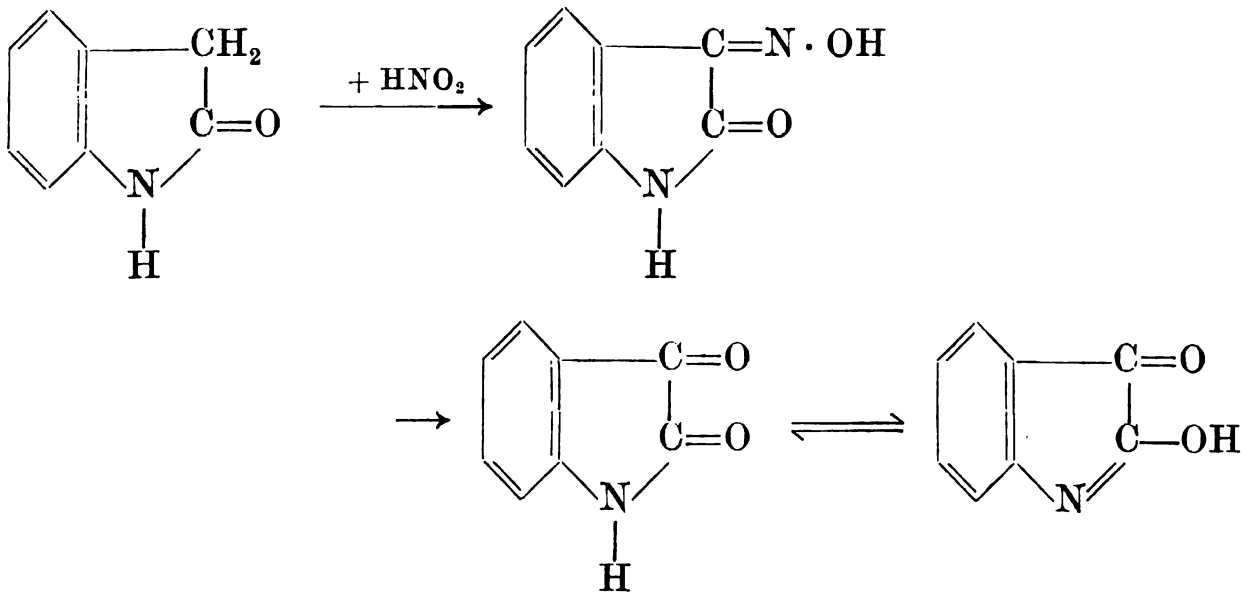
Indol findet sich in kleinen Mengen im natürlichen Jasminblütenöl. Seine Derivate sind in der Natur weit verbreitet. Indol wurde von *A. v. Baeyer* im Verlauf seiner Arbeiten über Indigo entdeckt. Eine alte Synthese des Indols geht vom Isatin aus:



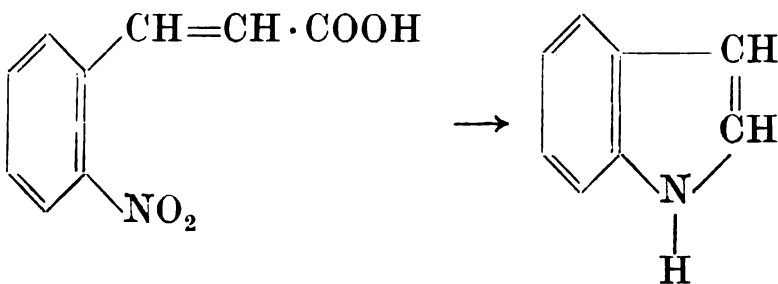
Auch eine Totalsynthese des Oxindols wurde durchgeführt. Da diese einen schlüssigen Beweis für die Konstitution sowohl des Oxindols als auch des Indols darstellt, sei sie hier kurz gestreift:



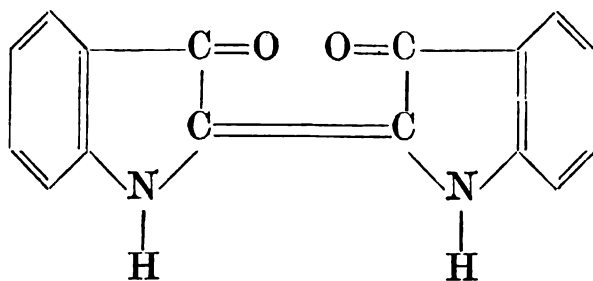
Oxindol gibt mit salpetriger Säure das Oxim des Isatins; aus diesem entsteht durch Spaltung mit verdünnten Säuren Isatin:



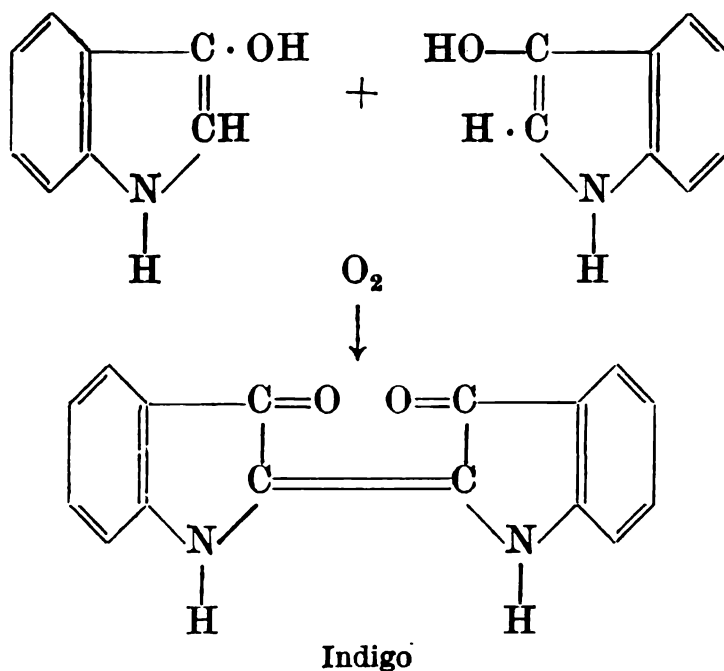
Eine weitere Indolsynthese beruht auf der Reduktion von o-Nitrozimtensäure mit Alkali und Eisenfeilspänen:



Indigo hat folgende Konstitution:

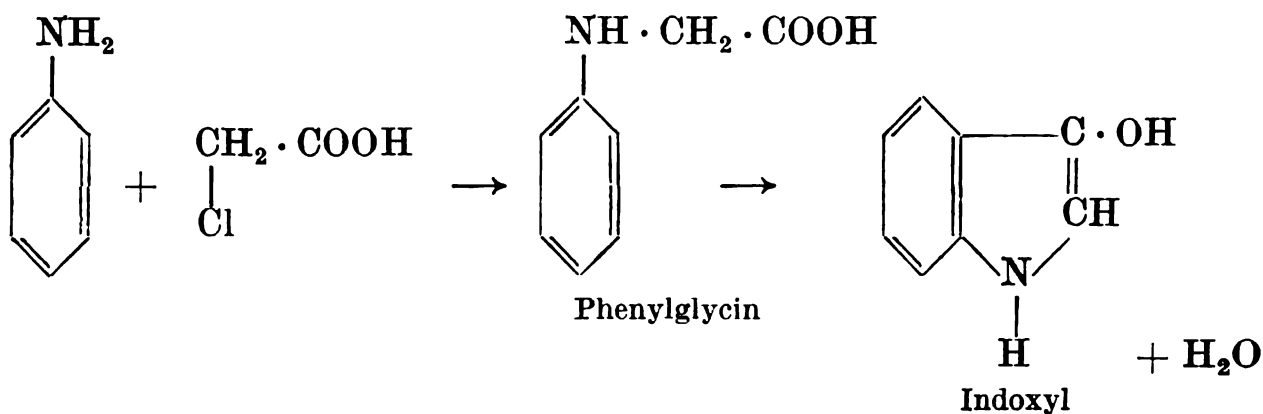


Er ist ein schon im Altertum gebrauchter natürlicher Farbstoff. Die Indigofera-Arten enthalten ihn in Form des Glukosides „Indican“, das durch Hydrolyse in Glukose und Indoxyl gespalten wird. In früheren Zeiten setzte man die abgeschnittenen Pflanzen der Gärung aus und bewirkte so die Hydrolyse. Indoxyl kann leicht zu Indigo oxydiert werden:



Das geschah früher durch Schlagen der vergorenen Flüssigkeit mit Luft, wobei sich der Indigo in Flocken ausschied.

Zur Synthese von Indigo sind verschiedene Verfahren in Gebrauch. Man kann vom Anilin ausgehen, dieses mit Chloressigsäure zur Reaktion bringen und darauf das entstehende Phenylglyzin mit Alkali schmelzen, wodurch Indoxyl erhalten wird:

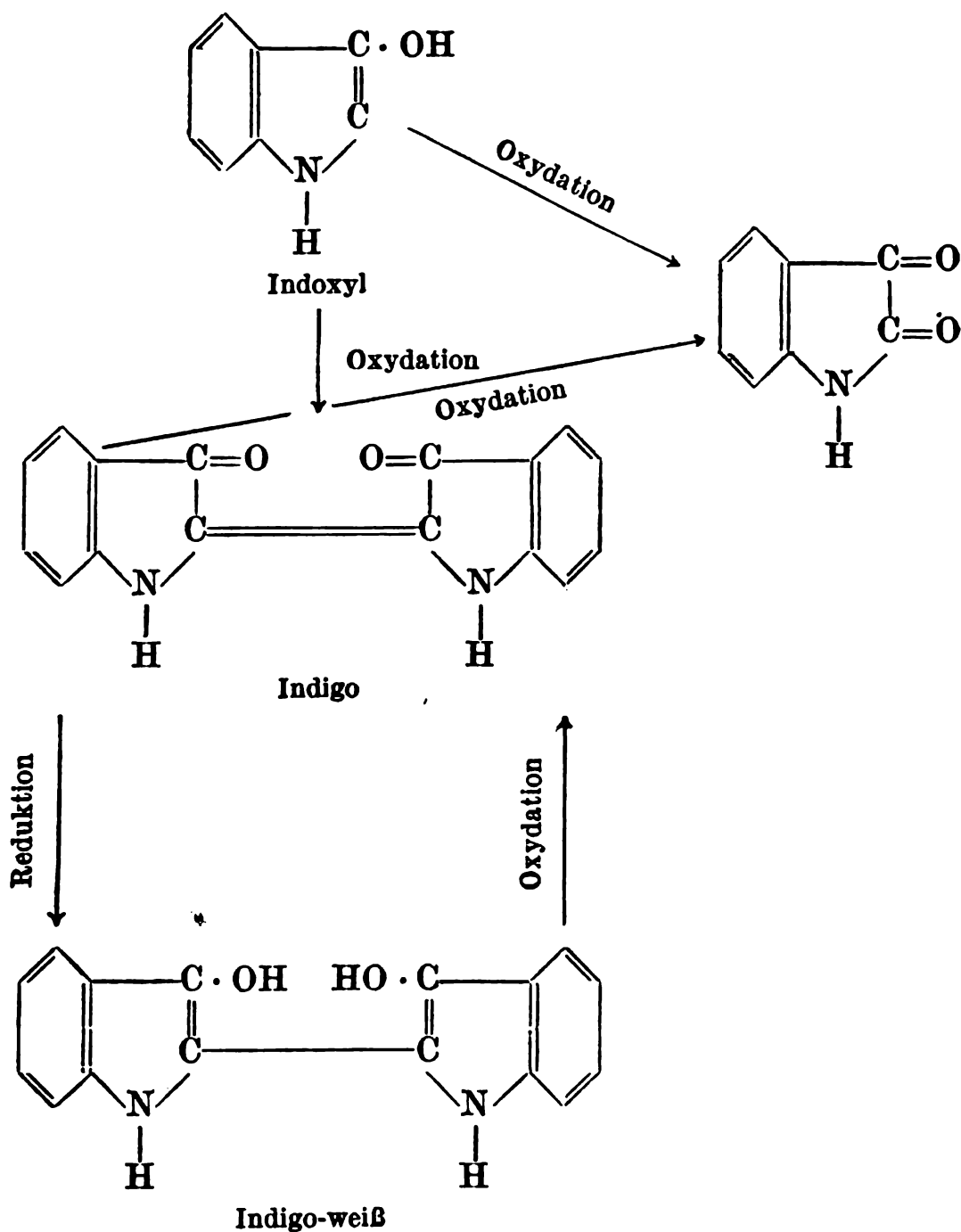


Indigo ist ein tiefblaues Pulver von kupfrigem Glanz, das sublimiert werden kann. In den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Anilin ist Indigo unlöslich. Zur Verwendung als Textilfarbstoff muß man ihn in eine lösliche Verbindung überführen. Dazu kann man mit konzentrierter Schwefelsäure die Indigosulfonsäure und Indigodisulfonsäure herstellen, deren Natriumsalze gut in Wasser löslich sind (Indigokarmin). Indigo kann ferner durch Behandlung mit Glukose und kaustischen Alkalien oder mit Natriumhyposulfit, Rongalit u. a. Reduktionsmitteln zum „Indigoweiß“ reduziert werden, das ebenfalls löslich ist.

Das Gewebe wird mit einer Lösung von Indigoweiß aus der „Küpe“ getränkt und dann der Luft ausgesetzt, wobei Oxydation des Indigoweiß zu Indigo stattfindet. Diese sog. Küpenfärbung wird auch bei verschiedenen anderen unlöslichen Farbstoffen angewendet, zu denen die wegen ihrer Echtheit geschätzten Anthrachinon-Farbstoffe gehören.

Die wichtigsten Indigoreaktionen sind noch einmal in dem folgenden Schema zusammengefaßt.

XX. Indigoreaktionen



Redaktionsschluß 7. 5. 1953

Alle Rechte vorbehalten · Fachbuchverlag GmbH Leipzig

Satz und Druck: Buchdruckerei Oswald Schmidt GmbH, Leipzig III/18/65

**Veröffentlicht unter der Lizenznummer 114-210/115/53 des Amtes für Literatur
und Verlagswesen der Deutschen Demokratischen Republik**