

SAMMLUNG GÖSCHEN BAND 38/38a

ORGANISCHE CHEMIE

von

DR. ING. WILHELM SCHLENK

in Mannheim

Siebente, erweiterte Auflage

Mit 16 Abbildungen



WALTER DE GRUYTER & CO.

vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung, J. Guttentag,
Verlagsbuchhandlung, Georg Reimer, Karl J. Trübner, Veit & Comp.

BERLIN 1957



Copyright 1957 by Walter de Gruyter & Co., Berlin W 35, Genthiner Str.13.
Alle Rechte, einschl. der Rechte der Herstellung von Photokopien und
Mikrofilmen, von der Verlagshandlung vorbehalten. — Archiv-Nr. 11 00 38.
Druck: Thormann & Goetsch, Berlin-Neukölln. — Printed in Germany.

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|---|-------|
| Lehrbücher der organischen Chemie und literarische Hilfsmittel der organisch-chemischen Forschung | 6 |

Allgemeines

| | |
|--|----|
| „Organische Chemie“ | 7 |
| Natur der Bindungskräfte in organischen Molekülen | 7 |
| Valenzwinkel; Tetraedermodell des Kohlenstoffatoms | 10 |
| Bindungsabstände; Bindungsfestigkeit | 10 |
| Freie Drehbarkeit um einfache C-C-Bindung | 11 |
| Ringspannung | 13 |
| Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung | 14 |
| Konjugierte Systeme, Resonanz, Mesomerie | 15 |
| Arten von Isomerie | 17 |
| I. Metamerie; Tautomerie | 17 |
| II. Cis-trans-Isomerie (Geometrische Isomerie, Diastereoisomerie) | 18 |
| III. Spiegelbild-Isomerie (Raumisomerie, Stereoisomerie, Enantiostereoisomerie, optische Isomerie) | 19 |
| Räumliche Gestalt organischer Moleküle | 21 |
| Anwendung von Isotopen in der organischen Chemie | 23 |

Spezieller Teil

| | |
|---|----|
| Einteilung der speziellen organischen Chemie | 25 |
| Aliphatische Verbindungen | 25 |
| Paraffine | 25 |
| Cycloparaffine | 34 |
| Ungesättigte Kohlenwasserstoffe | 36 |
| I. Alkylene (Olefine) | 36 |
| II. Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen | 40 |
| III. Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung | 44 |
| Halogensubstitutionsprodukte der Paraffine | 47 |
| Alkylhalogenide | 47 |
| Polyhalogenverbindungen | 49 |
| Alkohole | 52 |
| Gesättigte einwertige Alkohole | 53 |
| Ungesättigte einwertige Alkohole | 59 |
| Mehrwertige Alkohole | 60 |
| Äther | 63 |
| Thioalkohole und Thioäther | 64 |

| | Seite |
|--|-------|
| Ester anorganischer Säuren | 66 |
| Nitroparaffine | 68 |
| Amine | 69 |
| Phosphine | 72 |
| Alkylarsenverbindungen | 73 |
| Metallorganische Verbindungen | 74 |
| Aldehyde und Ketone | 75 |
| Carbonsäuren | 85 |
| Paraffinmonocarbonsäuren („Fettsäuren“) | 85 |
| Fette | 88 |
| Säurechloride | 91 |
| Säureanhydride | 92 |
| Säureester | 93 |
| Säureamide | 95 |
| Nitrile | 97 |
| Isonitrile | 98 |
| Ungesättigte Monocarbonsäuren | 98 |
| Halogenfettsäuren | 100 |
| Oxyfettsäuren | 102 |
| Formelmäßige Darstellung optischer Antipoden; absolute Konfiguration | 104 |
| Waldensche Umkehrungen | 108 |
| Ketonsäuren | 109 |
| Mehrbasische Carbonsäuren | 112 |
| Paraffindicarbonsäuren | 112 |
| Zweibasische ungesättigte Säuren | 115 |
| Zweibasische Oxy Säuren | 116 |
| Kohlehydrate | 119 |
| Monosaccharide | 120 |
| Pentosen | 128 |
| Hexosen | 129 |
| Disaccharide | 131 |
| Höhere Polysaccharide | 134 |
| Stärke | 134 |
| Glykogen | 135 |
| Cellulose | 136 |
| Alkoholische Gärung | 138 |
| Glykolyse | 142 |
| Biologische Oxydation | 143 |
| Chemische Vorgänge bei der Muskelkontraktion | 146 |
| Assimilation der Kohlensäure | 147 |
| Aminosäuren | 148 |
| Eiweißstoffe | 152 |
| Stickstoffassimilation, Eiweiß-Stoffwechsel | 156 |
| Enzyme (Fermente) | 158 |
| Cyanverbindungen | 162 |
| Kohlensäurederivate | 166 |
| Purinderivate (Harnsäuregruppe) | 171 |
| | |
| Aromatische Verbindungen | |
| Die Konstitution des Benzols | 175 |
| Nomenklatur der Benzolderivate | 177 |
| Merkmale der aromatischen Verbindungen | 178 |

Inhaltsverzeichnis

5

| | Seite |
|---|--------------|
| Substitutionsregeln | 180 |
| Aromatische Kohlenwasserstoffe | 181 |
| Halogensubstitutionsprodukte | 184 |
| Sulfonsäuren | 185 |
| Einwertige Phenole, Arylalkohole | 186 |
| Zweiwertige Phenole | 189 |
| Dreiwertige Phenole | 191 |
| Aromatische Aldehyde | 192 |
| Aromatische Ketone | 194 |
| Aromatische Carbonsäuren | 195 |
| Aromatische Nitroverbindungen | 201 |
| Reduktion des Nitrobenzols | 202 |
| Aromatische Amine | 205 |
| Chemotherapeutica und Antibiotica | 208 |
| Diazoverbindungen | 210 |
| Umsetzungen der Diazoniumsalze | 213 |
| Diphenylderivate | 215 |
| Triphenylmethanderivate | 216 |
| Farbe und chemische Konstitution organischer Verbindungen; Vorgänge beim Färben | 221 |
| | |
| Freie Radikale | 223 |
| Hydroaromatische Verbindungen | 225 |
| Kondensierte aromatische Ringsysteme | 231 |
| Heterocyclische Verbindungen | 236 |
| Kondensierte heterocyclische Verbindungen | 242 |
| Alkaloide | 248 |
| Vitamine und Hormone | 251 |
| Register | 261 |

Lehrbücher der organischen Chemie und literarische Hilfsmittel der organisch-chemischen Forschung

Lehrbücher:

- A. F. Holleman, Lehrbuch der organischen Chemie, 32. Aufl., Berlin 1954.
 P. Karrer, Lehrbuch der organischen Chemie, 12. Aufl., Leipzig 1954.
 L. F. Fieser und M. Fieser, Lehrbuch der Organischen Chemie. Übersetzt von H. R. Hensel. 2. Aufl., Weinheim 1955.
 F. Klages, Lehrbuch der Organischen Chemie. Berlin, ab 1952.
 H. Gilman u. a., Organic Chemistry. An Advanced Treatise. 4 Bde. 2. Aufl. New York 1943/53.
 E. H. Rodd u. R. Robinson, Chemistry of Carbon Compounds. 5 Bde. Amsterdam, Brüssel, New York, Houston 1952 ff.
 E. de Barry Barnett, Mechanism of Organic Chemical Reactions. New York 1956.
 C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry. London 1953.
 K. H. Meyer u. H. Mark, Makromolekulare Chemie. 2. Aufl. Leipzig 1950.
 W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 8. Auflage, Leipzig 1956. 2 Bände.
 Eugen Müller, Neuere Anschauungen der Organischen Chemie. 2. Aufl., Berlin 1957.
 P. Walden, Geschichte der organischen Chemie seit 1880. Berlin 1941.

Handbücher:

- Friedrich Beilstein, Handbuch der organischen Chemie.
 Houben-Weyl, Die Methoden der organischen Chemie. Stuttgart 1952 ff.
 R. Adams, Organic Reactions, I—VI, New York 1942—51.
 K. Winnacker u. E. Weingärtner, Organische Technologie. München 1952.
 R. Houwink, Grundriß der Technologie der synthetischen Hochpolymeren. Leipzig 1952.
 H. Römpf, Chemie-Lexikon. 2 Bde. 3. Aufl. Stuttgart 1952.
 Monographien über Teilgebiete sind im Text an den betreffenden Stellen in Fußnoten angeführt.
 Referate über neu veröffentlichte Arbeiten:
 „Chemisches Zentralblatt“; es berichtet in wöchentlich erscheinenden Hefen vollständig über alle Untersuchungen auf sämtlichen Gebieten der reinen und angewandten Chemie.
 Einige der wichtigsten Zeitschriften, die Originalberichte über die Ergebnisse organisch-chemischer Untersuchungen bringen:
 Justus Liebigs Annalen der Chemie.
 Chemische Berichte.
 Annales de chimie. (Frankreich.)
 Bulletin de la société chimique de France. (Frankreich.)
 Journal of the chemical society. (England.)
 Journal of the american chemical society. (Amerika.)
 Journal of organic chemistry. (Amerika.)
 Gazzetta chimica italiana. (Italien.)
 Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. (Holland.)
 Helvetica chimica acta. (Schweiz.)

Allgemeines

„Organische Chemie“

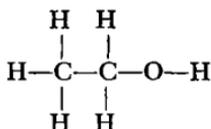
Die organische Chemie ist die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Noch zu Beginn des 19. Jahrhunderts meinte man, daß Kohlenstoffverbindungen nur in Organismen entstünden und nannte diese Stoffe daher kurzweg „organische Verbindungen“. Die Gleichsetzung Kohlenstoffverbindung — organismisches Produkt war irrig, der Name aber ist geblieben. Die heutige Chemie zieht keine Grenzen zwischen solchen Kohlenstoffverbindungen, die, wie z. B. Eiweißstoffe, bisher nur auf biologischem Weg entstehen, solchen, die sowohl in der Natur wie im Laboratorium synthetisiert werden, und solchen schließlich, die — z. B. wegen Wasserempfindlichkeit — nur künstlich dargestellt werden können und unter biologischen Bedingungen nicht existenzfähig sind.

Natur der Bindungskräfte in organischen Molekülen

Die vornehmlich bei anorganischen Verbindungen anzutreffende heteropolare oder ionogene Bindung beruht bekanntlich auf gegenseitiger elektrostatischer Anziehung der Liganden. Sie kommt dadurch zustande, daß der eine Ligand ein oder mehrere Elektronen an den andern abgibt und dadurch sich selber ein- oder mehrfach positiv, den Partner ein- oder mehrfach negativ auflädt. Charakteristisch für die ionogene Bindung ist in erster Linie, daß sie verhältnismäßig leicht, z. B. schon bei der Auflösung der Verbindungen in Wasser, zerreißt und dabei, wie schon der Name andeutet, Ionen entstehen läßt. Außerdem ist für die Ionenbindung kennzeichnend, daß sie der räumlichen gegenseitigen Lagerung

der Liganden im einzelnen Molekül (nicht im Kristall!) Spiel gewährt. Die Bindekraft ist ungerichtet. Zu ionogener Bindung befähigt sind in erster Linie Metalle und Halogene.

In der organischen Chemie spielt ein andersartiger Bindungstyp die weitaus wichtigste Rolle: die „covalente“ oder „homöopolare“ Bindung, auch „Atombindung“ genannt. Covalente Bindungen, beispielsweise im Molekül des Äthylalkohols



die Bindungen zwischen C und C; C und H; C und O; O und H, kommen dadurch zustande, daß je zwei Nachbaratome zur Bindung zwischen einander je ein Elektron beisteuern. Die nun „gepaarten“ zwei Elektronen sind bei den Nachbaratomen zugeordnet. Sie nehmen dabei weder streng definierbare Plätze ein, noch etwa durchlaufen sie konstante Bahnen, vielmehr bilden sie eine Art „Ladungswolke“, deren örtliche Dichte sich von Augenblick zu Augenblick verändert, und die nur ihrer räumlichen Gesamtausdehnung nach angegeben werden kann. Die Ladungswolke verteilt sich bei der einfachen Bindung zentrosymmetrisch um die Bindungsrichtung. Man kann sie sich, grob veranschaulicht, als eine Art aufgeblähten Schlauch, von Atom zu Atom reichend, vorstellen, dessen Längsachse die Verbindungslinie zwischen den Atomen ist. Die covalente Einfachbindung wird üblicherweise, wie in dem obigen Formelbild, durch einen Strich symbolisiert. Wo kein Mißverständnis möglich ist, werden die Striche häufig weggelassen und die Atomsymbole unverbunden nebeneinander geschrieben, die obige Formel z. B.

M. I. S. Dewar, *The Electronic Theory of Organic Chemistry*. Oxford 1949.

C. A. Coulson, *Valence*. Oxford 1952.

G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, New York 1955.

läßt man zu $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ oder, noch einfacher, zu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zusammenschrumpfen. Man bezeichnet die covalente Einfachbindung als σ -Bindung, die an ihr beteiligten Elektronen als σ -Elektronen. Wie hier als bekannt vorausgesetzt werden muß, verfügt Wasserstoff über 1 Valenzelektron, kann sich also für 1 covalente Bindung zur Verfügung stellen; Sauerstoff hat 2, Kohlenstoff 4 Valenzelektronen, demgemäß kann Sauerstoff zwei, Kohlenstoff vier covalente Bindungen eingehen. Die Erfahrung lehrt, daß das Kohlenstoffatom nicht nur vier covalente Bindungen eingehen kann, sondern daß in fast allen stabilen organischen Verbindungen nur Kohlenstoffatome anzutreffen sind, die die volle Zahl der Valenzelektronen betätigen: Kohlenstoff ist „vierwertig“. Verbindungen, die Kohlenstoffatome enthalten, welche „ungepaarte“ Elektronen tragen, sind äußerst selten (z. B. Kohlenoxyd $\text{C}=\text{O}$ mit zwei ungepaarten Elektronen, Triphenylmethyl mit einem ungepaarten Elektron). Auch bei den homöopolaren Molekülen der organischen Chemie erweist sich die von der anorganischen Chemie her geläufige „Oktettregel“ als erfüllt, wie sich z. B. anhand der obigen Formel des Äthylalkohols leicht nachrechnen läßt. Jedes Kohlenstoffatom „empfängt“ von seinen vier Liganden je 1 Elektron; diese vier Elektronen sind zu den eigenen vier hinzuzurechnen, so daß sich das Atom im Molekül also von insgesamt acht Elektronen umgeben findet, wodurch „Edelgaskonfiguration“ erreicht ist. Dem Sauerstoffatom mit seinen sechs Außenelektronen fehlen zur Ergänzung zwei Elektronen: eines davon wird durch die Bindung des Kohlenstoffatoms, das zweite durch die des Wasserstoffatoms gewonnen. Die Wasserstoffatome ihrerseits empfangen aus der covalenten Bindung je ein Elektron und erlangen damit ebenfalls Edelgaskonfiguration ihrer Elektronenhülle.

Die Kohlenstoffatome besitzen die Fähigkeit, sich mit ihresgleichen zu Ketten oder Ringen zu verknüpfen, deren Mannigfaltigkeit und Gliederzahl anscheinend keine Grenze hat. Diese Eigenschaft findet sich nur noch in sehr

unvollkommener Weise bei einigen andern Elementen, am deutlichsten beim Silicium, dem Element, das im periodischen System dem Kohlenstoff am nächsten zugeordnet ist. Mit der Gliederzahl 6 ist aber beim Silizium die Grenze der Verkettungsmöglichkeit erreicht¹⁾ und schon bei drei Gliedern sind die Siliciumketten im Vergleich zu denen des Kohlenstoffatoms äußerst brüchig.

Valenzwinkel; Tetraedermodell des Kohlenstoffatoms

Homöopolare Bindungen sind räumlich gerichtet. Beim Kohlenstoff verteilen sich die vier Valenzen in der größtmöglichen Symmetrie über den Raum, das heißt, sie schließen untereinander paarweise Winkel von je $109^{\circ}28'$ ein wie die Verbindungslinien vom Mittelpunkt zu den Ecken eines regulären Tetraeders. Dieses „Tetraedermodell“ gilt nur hinsichtlich der Richtung der Bindekräfte vom Kohlenstoffatom zu seinen vier Liganden; es darf nicht so interpretiert werden, daß etwa die vier Liganden genau die Ecken eines regulären Tetraeders einnehmen. Dies trifft nur ausnahmsweise zu, nämlich dann, wenn die Liganden alle den gleichen Abstand vom Kohlenstoffatom aufweisen. Zahlenwerte für Bindungsabstände s. S. 11.

Die Valenzrichtungen des covalent gebundenen Sauerstoffatoms schließen einen Winkel ein, der je nach der Art der beiden Liganden etwa 105 bis 112° beträgt. Das covalent gebundene Stickstoffatom ist zu denken als Spitze einer stumpfen Pyramide, deren drei Kanten, richtungsmäßig die Valenzen des Stickstoffs verkörpernd, miteinander Winkel von etwa 112° einschließen.

Bindungsabstände, Bindungsfestigkeiten

Röntgenographischen Messungen dankt man genaue Kenntnisse über die gegenseitigen Abstände der Atome in organischen Molekülen. Die Atomabstände hängen im

¹⁾ außer wenn abwechselnd Sauerstoffatome in die Kette eingebaut werden.

allgemeinen nur wenig von den sonstigen Substituenten im Molekül ab (Ausnahmen s. S. 16), so daß sich Standardwerte angeben lassen.

Bindungsabstände

| | | | | | |
|------|--------|-----|--------|-----|--------|
| C—C | 1,54 Å | C=C | 1,33 Å | C≡C | 1,21 Å |
| C—H | 1,09 | | | | |
| C—O | 1,43 | C=O | 1,21 | | |
| C—N | 1,47 | C=N | 1,27 | C≡N | 1,15 |
| C—Cl | 1,77 | | | | |

Die Festigkeit der Bindung zwischen zwei Atomen wird zahlenmäßig durch den Energiebetrag (in Cal/Mol) ausgedrückt, der aufgewendet werden muß, um das Molekül an der betreffenden Stelle in zwei Stücke zu zerreißen. Eine Reihe von Näherungswerten gibt die folgende Tabelle wieder.

Bindungsenergien

| | | | |
|-----|------------|-------------------|------------|
| C—H | 87 Cal/Mol | C—OH | 70 Cal/Mol |
| C—C | 59 | C—NH ₂ | 49 |
| C=C | 100 | C—Cl | 67 |
| C≡C | 123 | | |

Die Bindungsfestigkeit wird durch gewisse Substituenten an den betreffenden Atomen merklich beeinflußt (Extremfall s. S. 224).

Freie Drehbarkeit um einfache C—C-Bindung

Stellt man unter Berücksichtigung der relativen Atomabstände und der tetraedrischen Anordnung der vier Kohlenstoffvalenzen ein Modell der Verbindung Äthan, H₃C—CH₃, her (Abb. 1; die großen Kugeln bezeichnen die Mittelpunkte der beiden C-Atome, die kleinen die der H-Atome), so zeigt sich, daß die genannten Faktoren die Raumfigur des Moleküls nicht eindeutig bestimmen. Willkürlich ist nämlich in der Zeichnung, daß sich die Wasserstoffatome der einen Molekülhälfte gerade über denen der anderen Molekülhälfte befinden. Die Bedingung fixer

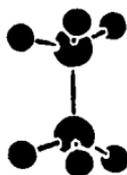


Abb. 1

Atomabstände und tetraedrischer Anordnung würde auch dann erfüllt sein, wenn am Modell die Molekülhälften — mit der Bindungsrichtung der C—C-Bindung als Achse — um einen beliebigen Winkel gegeneinander gedreht wären.

Nun gibt es aber nur eine einzige Verbindung $\text{H}_3\text{C—CH}_3$ und trotz eines außerordentlich großen Beobachtungsmaterials hat man auch bei substituierten Äthanen vom Typus $\text{XH}_2\text{C—CH}_2\text{X}$ und $\text{X}_2\text{HC—CHX}_2$ und $\text{X}_3\text{C—CX}_3$ niemals die Existenz von Isomeren beobachtet. Hieraus muß folgender Schluß gezogen werden: Bei der einfachen C—C-Bindung sind die beiden Kohlenstoffatome nicht vollkommen starr miteinander verknüpft, sondern sie haben die Fähigkeit, durch spontane Drehung der Molekülhälften um ihre Bindungsachse diejenige Stellung einzunehmen, in welcher sich die Liganden des einen C-Atoms zu denen des anderen in einer begünstigten Lage befinden. („Freie Drehbarkeit“.)

Welche räumliche Anordnung im einzelnen Fall meistbegünstigt ist, hängt in erster Linie von der Raumbeanspruchung und von der Polarität der Liganden ab. Beim unsubstituierten Äthan selbst sind die Wärmeschwingungen des Moleküls von der gleichen Größenordnung wie die Energie der Drehung, so daß hier keine bestimmte Stellung als beständig eingehalten anzunehmen ist. Bei Molekülen der Konstitution $\text{XH}_2\text{C—CH}_2\text{Y}$ kann man sich vorstellen, daß die Substituenten X und Y weitestmöglich voneinander abgewendet sind, wenn jeder von ihnen relativ großen Raum beansprucht. Solche abgewendete Stellung ist ferner z. B. bei der Verbindung $\text{ClH}_2\text{C—CH}_2\text{Cl}$ wahrscheinlich, weil die negativ polaren Chloratome wohl eine gewisse abstoßende Wirkung aufeinander ausüben.

Freie Drehbarkeit liegt außer für die C—C-Bindung auch für die einfache Bindung zwischen Kohlenstoff und der Aminogruppe (—NH_2 ; NR'R) sowie der Hydroxylgruppe (—OH ; —OR) vor. Der Beweis für die freie Drehbarkeit liegt hier, wie bei der Kohlenstoff-Kohlenstoff-

Bindung, in der Nichtexistenz von Cis-trans-Isomeren (s. S. 18), die beim Fehlen der Drehbarkeit zu erwarten wären.

Das durch tausendfältige experimentelle Erfahrung erhärtete Axiom der freien Drehbarkeit covalenter Einfachbindungen steht auch mit der wellenmechanischen Deutung dieser Bindungsart, der Annahme einer zentrosymmetrisch um die Bindungsrichtung verteilten Ladungswolke, in Einklang.

Ringspannung

Sind zwei, drei, vier oder mehrere Kohlenstoffatome kettenartig aneinandergelüpft, so ergibt sich für die Gestalt der Kette aus der Tetraedervorstellung nur, daß der Winkel zwischen je zwei benachbarten Kohlenstoffbindungen konstant ($109^{\circ}28'$) ist. Im übrigen kann auf Grund der freien Drehbarkeit die Kette um jede der vorhandenen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen als Achse in sich verschwenkt werden und daher, je länger sie ist, desto mannigfaltigere Gestalt annehmen.

Ein ringförmiger Zusammenschluß ist ohne wesentliche „Deformation“ der Valenzrichtungen bei Ketten von fünf oder sechs Kohlenstoffatomen möglich.

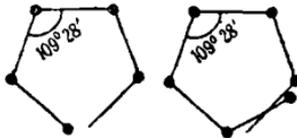


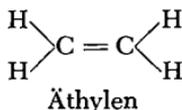
Abb. 2—3

Ringmodelle von mehr als sechs Gliedern sind gleichfalls „spannungsfrei“, wenn man die Kohlenstoffatome nicht in eine Ebene zwingt, sondern sie räumlich, wie es das Prinzip der freien Drehbarkeit gestattet, „ausweichen“ läßt. Dagegen herrscht in drei- und viergliedrigen Kohlenstoffringverbindungen beträchtliche Spannung, da bei dieser Anordnung der Atome der natürliche Valenzwinkel von $109^{\circ}28'$ erheblich unterschritten ist. In bester

Übereinstimmung mit diesen theoretischen Forderungen aus dem Tetraedermodell und der Theorie der freien Drehbarkeit steht, daß fünf-, sechs- und höhegliedrige Ringsysteme, beurteilt nach der Verbrennungswärme, wesentlich höhere Bindungsfestigkeiten (größere Stabilität, geringere Spannung) aufweisen als drei- und viergliedrige. Der gleiche Sachverhalt kommt in der allgemeinen chemischen Erfahrung zum Ausdruck, daß sich fünf- und sechsgliedrige Ringe besonders leicht bilden und chemischen Einflüssen gegenüber wesentlich stabiler sind als drei- und viergliedrige.

Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung

Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen pflegt man formelmäßig durch zwei Bindungsstriche wiederzugeben.



Wie die Erfahrung lehrt, bedeutet jedoch in der Kohlenstoffchemie „doppelt gebunden“ keineswegs „doppelt fest gebunden“; man weiß seit langem, daß die zwei Bindungsstriche nicht als additiver Ausdruck für zwei Einfachbindungen aufzufassen sind. Die Annahme eines besondersartigen Bindungszustandes im Äthylen und in seinen Derivaten konnte durch die wellenmechanische Deutung der Valenz substantiiert werden. Einer der beiden Bindungsstriche stellt in hoher Annäherung eine gewöhnliche σ -Bindung (s. S. 9) vor; der zweite Bindungsstrich symbolisiert eine andersartige, wesentlich lockere Bindung, eine sogenannte π -Bindung. Auch diese zweite Bindung wird durch ein Elektronenpaar besorgt, von dem das eine Elektron vom einen, das andere vom anderen Nachbaratom her stammt. Die Ladungswolke dieser beiden π -Elektronen ist jedoch nicht, wie die σ -Wolke, zentrosymmetrisch um die Bindungsrichtung verteilt. Die maximale Ladungsdichte einer π -Elektronenwolke liegt vielmehr in einer

Ebene. Hiervon ist eine Folge die Aufhebung der „freien Drehbarkeit“ zwischen doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen (s. Cis-trans-Isomerie, S. 18). Daß die Doppelbindung nicht besonders fest sein kann, sondern hinsichtlich angreifender Reagenzien geradezu locus minoris resistentiae im Molekül ist, hat lange vor der wellenmechanischen Deutung eine einfache, auf die räumlichen Verhältnisse gerichtete Betrachtung plausibel gemacht. Geht man



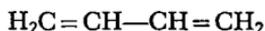
Abb. 4

nämlich vom Tetraedermodell aus, so ist man im Fall des Äthylens zur Annahme einer sehr starken Deformation der Valenzrichtungen gezwungen. Die Abb. 4 deutet an, wie weit bei zwei Kohlenstoffatomen, die bereits durch eine einfache Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung verknüpft sind, die anderen Valenzpaare auseinanderklaffen, und läßt erkennen, welcher großen Deformation es zur Knüpfung der zweiten Bindung bedarf. Die Doppelbindung erscheint also schon nach dieser rein modellmäßigen Betrachtung als eine Stelle besonderer „Spannung“ im Molekül.

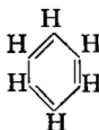
In chemischer Hinsicht ist charakteristisch für die Doppelbindung, daß sie unter Aufnahme („Addition“) zweier einwertiger Atome oder Atomgruppen in eine einfache Bindung übergehen kann.

Konjugierte Systeme, Resonanz, Mesomerie

Erhebliche Abweichungen von den Normwerten der Bindungsabstände und Bindungsfestigkeiten (S. 11) trifft man bei solchen Molekülen, die zwei (oder mehrere) Doppelbindungen enthalten, die miteinander „konjugiert“ sind, das heißt, durch jeweils eine Einfachbindung voneinander getrennt sind. Das einfachste Beispiel hierfür ist das Butadiën, das ein Paar konjugierter Doppelbindungen enthält; ein weiteres, besonders wichtiges Beispiel ist das Benzol mit einer cyclisch geschlossenen Gruppe von drei Doppelbindungen.



Butadien



Benzol

In Systemen solcher Art treten die an den Doppelbindungen beteiligten π -Elektronen in eine besondere Wechselwirkung miteinander, die „Resonanz“ genannt wird. Man stellt sich vor, daß die π -Elektronen dabei eine gemeinsame Ladungswolke bilden, die das gesamte konjugierte System umfängt. Zwei charakteristische Erscheinungen sind hierbei zu konstatieren: die Atomabstände der von den Doppelbindungen eingeschlossenen Einfachbindungen sind gegenüber dem Standardwert (s. S. 11) verringert, das Molekül ist also kontrahiert; und die Bindungen werden fester als sie in vergleichbaren unkonjugierten Molekülen sind, so daß im gesamten der Inhalt an Bindungsenergie höher ist, als sich additiv aus den Standardwerten (s. S. 11) errechnet. Diese Energiedifferenz, ein Gewinn an Bindungsenergie, wird als „Konjugationsenergie“ oder „Resonanzenergie“ bezeichnet. Moleküle dieser Art, in denen Elektronen vorkommen, deren Bereich nicht in Einzelbindungen lokalisiert ist, sondern sich über mehrere Atome hinweg erstreckt, nennt man „mesomere Systeme“. In offenen konjugierten Systemen, wie z. B. den Derivaten $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ des Butadiens, ist die Mesomerie, d. h. die Verwischung des individuellen Charakters der Doppelbindungen und der von ihnen eingeschlossenen Einfachbindung nicht so stark ausgeprägt, daß der Unterschied zwischen diesen Bindungen völlig verloren wäre. Das beweist die erhalten gebliebene freie Drehbarkeit der mittleren Bindung einerseits und die Existenz von Cis-trans-Isomerie (s. S. 18) an den Doppelbindungen andererseits. Im cyclisch konjugierten System des Benzols dagegen ist die „Mesomerie“ so vollständig, daß die benachbarten „Doppelbindungen“ und „Einfachbindungen“ des Systems einander vollkommen

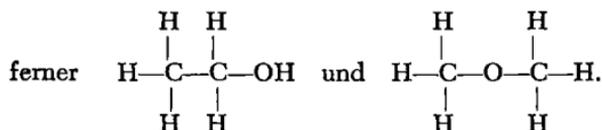
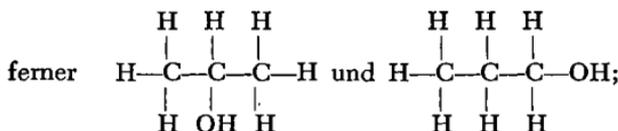
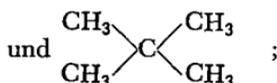
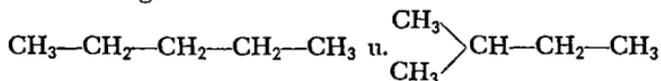
angehängen und nicht mehr unterscheidbar sind (s. S. 177).

Arten von Isomerie

„Isomer“ nennt man allgemein Produkte, die trotz gleicher Bruttoformel miteinander nicht identisch sind. Grund dieser Erscheinung ist, daß die Atome im Molekül räumlich verschieden angeordnet sind. Nach der Art der Verschiedenheit der räumlichen Anordnung kann man unterscheiden: „Metamerie“, „Cis-trans-Isomerie“, „Spiegelbild-Isomerie“.

I. Metamerie; Tautomerie

Das Wesen der Metamerie beruht darauf, daß die Atome in verschiedener Reihenfolge miteinander verknüpft sein können. Metamer sind z. B. die folgenden Verbindungen:



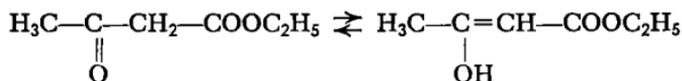
Literatur s. S. 8.

K. Freudenberg, Stereochemie. Leipzig und Wien 1933. — E. Wedekind, Stereochemie. Diese Sammlung, Bd. 201. — P. Niggli, Grundlagen der Stereochemie. Basel 1947. — J. W. Klyne, Progress in Stereochemistry, Bd. I, New York 1954.

2 Schlenk, Organische Chemie

Metamere Stoffe können miteinander verwandt sein, müssen es aber nicht; in vielen Fällen, z. B. im dritten der angeführten Beispiele, sind Stoffe miteinander metamere, die verschiedenen Körperklassen angehören.

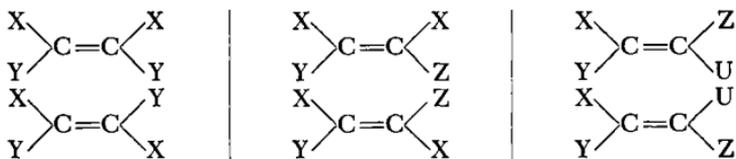
Der besondere Fall, daß sich zwei metamere Verbindungen durch Wandern eines Wasserstoffatoms reversibel ineinander umlagern können, wird als „Tautomerie“ oder „Desmotropie“ bezeichnet; z. B.:



Keto-Enol-Tautomerie

II. Cis-trans-Isomerie

Die Verknüpfung zweier Kohlenstoffatome durch eine einfache Bindung gestattet, wie auf Seite 11 ausgeführt ist, freie Drehung. Sind zwei Kohlenstoffatome dagegen durch eine Doppelbindung, also durch zwei einander nicht deckende Bindungen, eine σ -Bindung und eine π -Bindung (s. S. 14), miteinander verbunden, so ist damit eine zweidimensionale Bindung, eine „Bindungsebene“, geschaffen und die Möglichkeit der freien Drehung aufgehoben. Das führt zu der Folgerung, daß bei den Verbindungen vom Typ $\text{XYC} = \text{CXY}$; $\text{XYC} = \text{CXZ}$; $\text{XYC} = \text{CZU}$ je zwei Isomere existieren müssen.

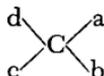


(Die Kohlenstoffatome mit ihren Ligandenpaaren sind in der Ebene des Papiers liegend zu denken, die durch Doppelstrich angedeutete Doppelbindungsebene steht senkrecht zur Papierebene.)

Eine sehr beträchtliche Anzahl experimentell aufgefundener Isamerenpaare der bezeichneten drei Typen bestätigt die Richtigkeit der entwickelten Vorstellung. Isomerie dieser Art wird als „Cis-trans-Isomerie“¹⁾ bezeichnet. Cis (diesseits) und trans (jenseits) bezieht sich auf die durch die Doppelbindung festgelegte fiktive Bindungsebene. „Cis-form“ nennt man diejenige, bei der auf der gleichen Seite der Ebene gleichartige oder wenigstens chemisch verwandte Atome bzw. Atomgruppen liegen; die „Transform“ entspricht der entgegengesetzten Gruppierung.

III. Spiegelbild-Isomerie

Die Vorstellung der tetraedrischen Anordnung der vier Liganden des Kohlenstoffatoms führt zu der Konsequenz, daß es von Verbindungen, in denen ein Kohlenstoffatom mit vier untereinander verschiedenen Liganden verknüpft ist,



allgemein zwei Isomere geben muß.

Die Abb. 5 läßt erkennen, daß sich die beiden Konfigurationen zueinander verhalten wie Bild und Spiegelbild, ohne miteinander zur Deckung gebracht werden zu können. Isomerie dieser Art wird als Spiegelbildisomerie oder als „optische Isomerie“ (siehe unten) bezeichnet.

Es hat sich gezeigt, daß die experimentell aufgefundenen Isomerenpaare dieser Art in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften nicht voneinander verschieden sind. Nur in bezug auf eine physikalische Eigen-

¹⁾ auch „Geometrische Isomerie“

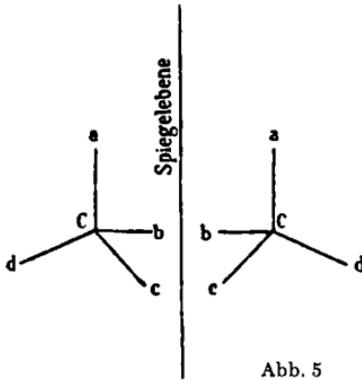


Abb. 5

schaft unterscheiden sie sich scharf voneinander. Sie drehen die

Schwingungsebene polarisierten Lichtes, das durch sie hindurchgeht, aus ihrer Lage, und zwar dreht das eine Isomere die

Polarisationsebene nach links, das andere um den gleichen Betrag nach rechts, d. h. im Sinne des Uhrzeigers (Blick des

Betrachters dem Licht entgegen gerichtet). Wegen dieser optischen Erscheinung wird Spiegelbild-Isomerie auch als „optische Isomerie“ bezeichnet. Die beiden Isomeren werden „Antipoden“ genannt und als „Rechtsform“ und „Linksform“ unterschieden.

Ein äquimolekulares Gemisch von Rechts- und Linksform übt auf polarisiertes Licht keinen Einfluß aus, ist „optisch inaktiv“; es führt die Bezeichnung „Racemisches Gemisch“ (von *Acidum racemicum*, Traubensäure, S. 117).

Die Figuren der Abb. 5 lassen erkennen, daß das Molekül Cabcd keine Symmetrieebene besitzt, also unsymmetrisch ist. Das zentrale Kohlenstoffatom derartiger Verbindungen wird als „asymmetrisch“ bezeichnet. Die Isomerie von Verbindungen mit einem vier verschiedene Atome oder Atomgruppen tragenden Kohlenstoffatom ist nur ein — wenn auch bei weitem der häufigste — Sonderfall der allgemeinen Erscheinung, daß **u n s y m m e t r i s c h** gebaute Moleküle stets in zwei nicht identischen spiegelbildlichen optisch aktiven Formen existieren können. Beispiele unsymmetrisch gebauter, optisch aktiver Moleküle, die kein „asymmetrisches Kohlenstoffatom“ aufweisen, s. S. 216 u. S. 235.

In der Natur sind optisch aktive Verbindungen sehr häufig in der Rechtsform oder in der Linksform anzutreffen. Dagegen führt die Laboratoriumssynthese, die von optisch inaktiven Verbindungen ausgeht, stets zu racemischen Gemischen. Wird z. B. in einer Verbindung Caabc einer der Liganden a durch einen Substituenten ersetzt, so ist die Wahrscheinlichkeit der Substitution an beiden Stellen a gleich groß, so daß die beiden optischen Antipoden in gleicher Menge entstehen (Abb. 6).

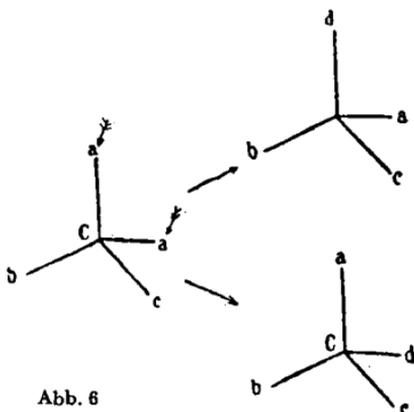


Abb. 6

Räumliche Gestalt organischer Moleküle

Die Kenntnis von Bindungsabständen (S. 11) und Valenzwinkeln (S. 10) ermöglicht, Molekülmodelle zu konstruieren, die über die räumliche Lage der Mittelpunkte miteinander verknüpfter Atome orientieren. Ein Bild von der „wahren Gestalt“, d. h. von der Raumerfüllung des Moleküls, ergibt sich jedoch erst bei gleichzeitiger Berücksichtigung der „Wirkungssphären“ der miteinander verbundenen Atome. Man stellt sich die Wirkungssphäre als Kugelraum um den Atommittelpunkt vor. Der Wirkungsradius ist je nach der Atomart verschieden. Man nimmt an, daß der Wert einigermaßen davon unabhängig ist, mit welchen Substituenten das Atom verknüpft ist.

Wirkungsradien einiger Atome in organischen Molekülen:

| | | | |
|---|-------|----|-------|
| C | 1,3 Å | N | 1,4 Å |
| H | 0,95 | S | 1,55 |
| O | 1,23 | Cl | 1,55 |

Stellt man nun das räumliche Bild eines Moleküls her, indem man um die entfernungs- und richtungsgetreu miteinander verknüpften Atommittelpunkte Kugeln mit den betreffenden Wirkungsradien konstruiert, so erhält man ein System von einander teilweise durchdringenden Kugeln resp. aneinander gereihten Kugelkalotten. Zwei Kalottenmodelle dieser Art zeigen Abb. 7 und 8.

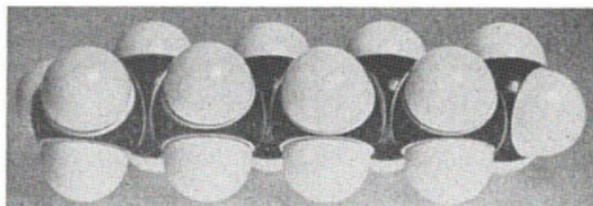


Abb. 7

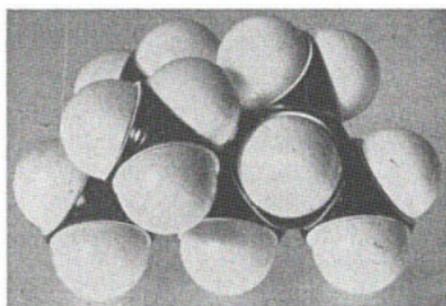


Abb. 8

Die beiden Verbindungen C_8H_{18} , n-Octan und Iso-octan (2,2,4-Trimethylpentan) sind miteinander metamer und in chemischer Hinsicht eng verwandt. Man sieht, wie stark sie sich jedoch hinsichtlich der räumlichen Gestalt

ihrer Moleküle voneinander unterscheiden. In der Abbildung sind die Moleküle in idealer Streckung wiedergegeben. Diese Form größter Regelmäßigkeit ist nur im kristallisierten Zustand verwirklicht; im flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand können sich die Moleküle im Verlauf der Wärmeschwingungen mannigfaltig verbiegen und verknäueln. Auch die möglichen Formänderungen dieser Gestalt kann man mit den üblichen Kalottenmodellen nachmachen und studieren.

Kenntnis und Berücksichtigung des in derartigen Kalottenmodellen sinnfällig ausgedrückten Raumbedarfs der einzelnen Gruppen, zum Beispiel der Methyl-, Phenyl-, Carboxyl- oder Nitrogruppe, ist unter anderem besonders wichtig bei der Beurteilung der Frage, ob und inwieweit zwei oder mehrere Gruppen in einem Molekül sich gegenseitig räumlich stören oder die Annäherung eines Reagenten behindern können. Auf „sterische Behinderung“ dieser Art führt man z. B. die Tatsache zurück, daß sich tertiäre Alkohole schwerer verestern lassen als sekundäre, und diese schwerer als primäre: im primären Alkohol ist der die Hydroxylgruppe umgebende freie Raum für die Annäherung des Säuremoleküls am größten, im tertiären Alkohol am geringsten. Ein anderes Beispiel für sterische Hinderung bildet das Auftreten optischer Isomere bei der Dinitrodiphensäure (S. 216) sowie bei gewissen Phenanthrenderivaten (S. 235). Besonders augenfällig wirkt sich der Raumbedarf von Molekülen schließlich bei der Bildung von „Einschlußverbindungen“ (s. S. 169) aus.

Anwendung von Isotopen in der organischen Chemie

In den letzten anderthalb Jahrzehnten ist eine Untersuchungsmethode von fundamentaler Bedeutung zur Wirklichkeit geworden, die während der klassischen Ära

G. Briegleb, Wirkungssphären von Atomen in Molekülen (Atomkalotten u. Molekülmodelle) Fortschr. d. chem. Forschg., 1, 642 (1950).

der organischen Chemie ein unerfüllbarer Wunschtraum war: die Möglichkeit, einzelne Atome, im chemischen Verhalten von den übrigen ihresgleichen nicht verschieden, zu „markieren“ und ihren Verbleib bei Reaktionsabläufen zu verfolgen. Die Methode besteht darin, Isotope anstatt der „natürlichen“ Elemente (bzw. anstatt der Elemente in ihrer gewöhnlichen Isotopenzusammensetzung) in organische Moleküle einzubauen oder sie, in Form geeigneter Verbindungen, für einen zu studierenden Reaktionsablauf zur Verfügung zu stellen und alsdann, nach Ablauf der Reaktion, in den erhaltenen Produkten oder in Bruchstücken derselben nach ihrem Verbleib zu fahnden. Zur Zeit kommt für die organische Chemie vor allem die Verwendung von Deuterium (D), ^{14}C , ^{18}O , ^{15}N , ^{33}P in Betracht. Es ist nicht notwendig, die Isotopen an der betreffenden Stelle in 100%iger Reinheit einzusetzen, es genügt, sie in einem beliebigen, jeweils bekannten, von der natürlichen Norm abweichenden Prozentsatz zu verwenden. In der Regel begnügt man sich mit einem Sondergehalt von etwa 5—20% an dem jeweiligen Isotop. Soweit es sich um radioaktive Elemente handelt, wird die schließliche Suche und quantitative Bestimmung mit dem Geiger-Müller-Zählrohr durchgeführt; soweit die angewandten Isotopen radio-inaktiv sind, werden sie mit dem Massenspektrographen festgestellt. Beispiele für spezielle Anwendungen der Isotopenmethode sind auf Seite 94, 147, 148, 156 aufgeführt. Hier mag noch ein vielseitig anwendbares Analysenverfahren allgemeiner Art, die „Isotopenverdünnungsmethode“ an einem Beispiel erläutert werden. Als man sich die Aufgabe stellte, den Leucingehalt von Hämoglobin zu ermitteln, stand eine Methode zur Verfügung, Leucin zwar in reiner Form, aber nicht quantitativ von den übrigen Aminosäuren abzutrennen. Man setzte nun dem zu analysierenden Gemisch, welches Leucin in unbekannter Menge enthielt, eine gemessene Menge von Leucin mit bekanntem Deuteriumgehalt zu, isolierte sodann die Leucinfraction, ermittelte, wieviel „Deuteriumleucin“ darinnen war und

konnte aus dem prozentuellen Verlust an markiertem Leucin auf den prozentuellen Verlust an Gesamtleucin, d. h. auf die ursprünglich vorhandene wahre Menge desselben zurückschließen.

Spezieller Teil

Einteilung der speziellen organischen Chemie

Verbindungen mit offenen Kohlenstoffketten werden unter der Bezeichnung Acyclische Reihe, Aliphatische Reihe oder Fettreihe zusammengefaßt. Die Bezeichnung „aliphatisch“ (aleiphar, Fett) leitet sich von den Fetten, wichtigen Vertretern der Klasse, ab. Der Begriff „aliphatisch“ deckt sich nicht ganz genau mit „acyclisch“; es werden nämlich auch die Cycloparaffine, die cyclischen Anhydride, kurz alle solche Verbindungen zur aliphatischen Gruppe gezählt, deren chemischer Charakter nicht maßgeblich durch den Ring bestimmt ist, sondern dem der eigentlichen aliphatischen Verbindungen nahesteht.

Den acyclischen Verbindungen stehen die cyclischen Verbindungen gegenüber. Diese werden unterteilt in isocyclische, d. h. solche, die nur gleiche Ringglieder (nur Kohlenstoffatome) enthalten, und heterocyclische, d. h. solche, in deren Ringen neben Kohlenstoff noch andere Atome (Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel) enthalten sind. Unter den isocyclischen Verbindungen sind die Derivate des Benzols die wichtigsten; sie werden als „aromatische Verbindungen“ zusammengefaßt.

Aliphatische Verbindungen

Paraffine (Alkane). Allgemeine Formel C_nH_{2n+2}

Alle Kohlenwasserstoffverbindungen, die keine Kohlenstoff-Doppel- oder Dreifachbindung und keine ringartige Verknüpfung im Molekül enthalten, lassen sich durch ein und dieselbe allgemeine Formel C_nH_{2n+2} wiedergeben.

G. B. Cook u. I. F. Duncan, *Modern Radiochemical Practice*. Oxford 1952. — G. E. Francis, W. Mulligan and A. Normall, *Isotopic Tracers*, London/New York 1954. — F. Weygand und H. Grisebach, *Anwendung von Isotopen in der organischen Chemie*, Fortschr. Chem. Forschg. 3, 108 (1954). — F. Asinger, *Chemie und Technologie der Paraffin-Kohlenwasserstoffe*. Berlin 1956.

Die Reihe dieser Verbindungen C_nH_{2n+2} oder $(CH_2)_n+2H$ — eine arithmetische Reihe mit der Differenz (CH_2) — wird als „homologe Reihe“ (das ist soviel als: Reihe „gleichgesetztlich“ aufgebauter Verbindungen) bezeichnet. Gleich den Paraffinen lassen sich natürlich alle Verbindungen in homologen Reihen ordnen, die sich von den Paraffinen durch Ersatz eines, zweier oder mehrerer Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen ableiten. Man versteht unter homologen Reihen allgemein Reihen konstitutionell zusammengehöriger Verbindungen, deren einzelne Glieder sich um das Inkrement (CH_2) unterscheiden. (CH_3OH , C_2H_5OH , C_3H_7OH usf.; CH_2Cl_2 , $C_2H_4Cl_2$, $C_3H_6Cl_2$ usf.)

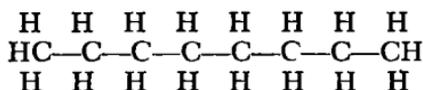
Da die einzelnen Glieder der homologen Reihen miteinander nicht nur formelmäßig „homolog“ sind, sondern auch gattungsmäßig eng zusammengehören — chemische und physikalische Eigenschaften verschieben sich von Glied zu Glied im allgemeinen nur graduell —, ist der Begriff der homologen Reihe für die organische Chemie ein wertvolles Ordnungsprinzip.

Nomenklatur

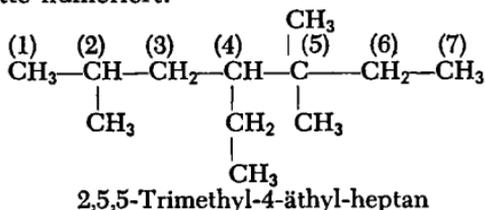
Die ersten vier Glieder der Paraffinreihe besitzen unsystematisch gebildete Eigennamen: CH_4 Methan, C_2H_6 Äthan, C_3H_8 Propan, C_4H_{10} Butan. Die Namen der weiteren Verbindungen sind aus den griechischen Zahlwörtern gebildet: Pentan, Hexan, Heptan, Octan usf. Die Zusammengehörigkeit der Verbindung kommt durch die gemeinsame Endsilbe -an zum Ausdruck. In der systematischen Nomenklatur ist für die Paraffine der Name „Alkane“ eingeführt.

Die den Stammverbindungen C_nH_{2n+2} entsprechenden einwertigen Gruppen C_nH_{2n+1} bezeichnet man als Alkylgruppen oder „Alkylradikale“. Den Einzelnamen des jeweiligen einwertigen Radikals bildet man aus dem Namen des Paraffins durch Anhängen der Nachsilbe „yl“ an Stelle von „an“: also Methyl, Äthyl usf.; anstatt Pentyl ist die Sonderbezeichnung „Amyl“ gebräuchlich.

Unverzweigte Ketten nennt man „normal“, die Verbindung



wird dementsprechend als n-Octan (lies Normal-Octan) bezeichnet. In verzweigten Ketten werden zur Kennzeichnung der Substitutionsstellen die C-Atome der Hauptkette numeriert:



Den „normalen“ Verbindungen pflegt man die Verbindungen mit verzweigten Ketten generell als „Iso-Verbindungen“ gegenüberzustellen (z. B.: n-Octan — Isooctan). Das Präfix „Iso“- wird übrigens nicht nur zur Kennzeichnung des Gegensatzes: geradkettig-verzweigt, sondern auch sonst zur Kennzeichnung von einander nahestehenden Isomeren angewandt.

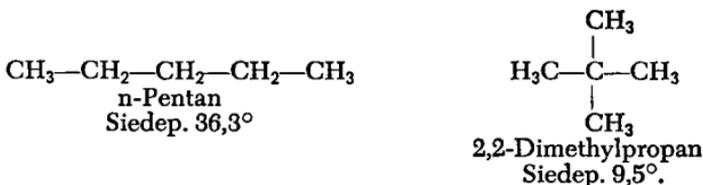
Ein Kohlenstoffatom, das mit keinem oder nur mit einem anderen Kohlenstoffatom verknüpft ist, wie in der obigen Verbindung z. B. C⁽¹⁾ und C⁽⁷⁾, wird „primär“, ein an zwei Kohlenstoffatome geknüpftes (C⁽³⁾ oder C⁽⁶⁾) wird „sekundär“ genannt; ist es an drei oder vier Kohlenstoffatome gebunden, z. B. C⁽²⁾ bzw. C⁽⁵⁾, so heißt es tertiär bzw. quaternär.

Je größer die Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül ist, desto mannigfaltiger wird die Möglichkeit für Verzweigungen der Kette, desto größer also die Anzahl der Isomeren. Ihre Zahl wächst mit dem Molekulargewicht in äußerst starker Progression.

Allgemeine Eigenschaften der Paraffine

Die Paraffine sind farblose Verbindungen. Die niederen Glieder der Reihe bis zum Butan sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, geruchlos; die mitt-

leren flüssig, von charakteristischem „Benzin“-geruch; die höheren fest und geruchlos. Für die Isomeren gilt die Regel, daß der Kohlenwasserstoff mit normaler Kette den höchsten, der mit am meisten verzweigter Kette den niedrigsten Siedepunkt hat:



In Wasser sind die Paraffine unlöslich, dagegen in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform) löslich.

Der Name (parum affinis = zu wenig reaktionsfähig) soll ausdrücken, daß die Verbindungsklasse verhältnismäßig reaktionsträge ist. Unter geeigneten Bedingungen lassen sich die Paraffine indessen doch in mannigfacher Weise zur Reaktion bringen (s. S. 29). Derartige Umsetzungen sind z. T. auch technisch wichtig.

Allgemeine Synthesen

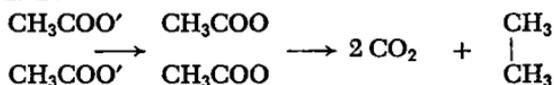
1. Paraffine lassen sich aus Alkylhalogeniden durch Ersatz des Halogens durch Wasserstoff darstellen. Man läßt Magnesium auf das Alkylhalogenid in ätherischer Lösung einwirken und zersetzt die erhaltene Verbindung durch Wasser:



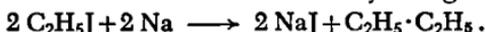
2. Aus Carbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ lassen sich die Paraffine $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ durch Kohlendioxidabspaltung gewinnen: man erhitzt das Natriumsalz mit Ätznatron.



3. Elektrolysiert man die wässrige Lösung eines carbon-sauren Salzes ($\text{CH}_3\text{COONa} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}' + \text{Na}'$), so zerfallen die an der Anode entladenen Säurereste unter Kohlendioxydabspaltung und dimerisieren sich zum Paraffin, z. B.



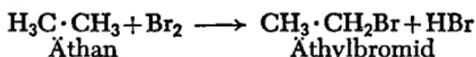
4. Die sog. „Wurtzsche Synthese“ besteht in der Einwirkung von Natriummetall auf Alkylhalogenide z. B.



Die beiden letztgenannten Methoden sind „Aufbaumethoden“, denn sie lassen Verbindungen mit höherer Kohlenstoffatomzahl aus solchen mit geringerer gewinnen.

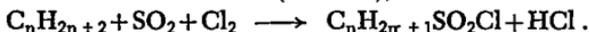
U m s e t z u n g e n

Brom und Chlor wirken auf die Paraffine substituierend, z. B.



jedoch entstehen hierbei meist Gemische verschieden hoch halogenerter und an verschiedenen Stellen des Moleküls halogenerter Produkte.

Behandlung der Paraffine mit einem Gemisch von SO_2 und Cl_2 im ultravioletten Licht („Sulfochlorierung“) führt zu Sulfochloriden, die für die Herstellung von Waschmitteln verwendet werden (s. S. 90),



Mit rauchender Schwefelsäure lassen sich Paraffine zu Alkylsulfonsäuren (s. S. 68) umsetzen.



Einwirkung von Salpetersäure oder nitrosen Gasen führt je nach den Umständen zur Entstehung von Nitroparaffinen (s. S. 68), z. B.

