

Inhalt

Kapitel 1. <i>Einführung</i>	1
1. Zur Benutzung dieses Buches durch Studenten	1
2. Grundlagen der Elektronentheorie der organischen Chemie	2
3. Beziehungen zwischen heterocyclischen und carbocyclischen aromatischen Verbindungen	3
4. Gliederung des Buches	5
5. Konventionen	6
6. Nomenklatur	7
7. Die Literatur der heterocyclischen Chemie	10
Kapitel 2. <i>Sechsgliedrige Ringe mit einem Heteroatom</i>	12
I. Nomenklatur und wichtige Verbindungen	12
1. Monocyclische, Stickstoff enthaltende Verbindungen	12
a) Nomenklatur S. 12. — b) Vorkommen S. 12. — c) Verwendung S. 13.	
2. Benzopyridine	13
3. Monocyclische, Sauerstoff und Schwefel enthaltende Verbindungen	14
a) Nomenklatur S. 14. — b) Vorkommen S. 15.	
4. Monobenzopyrone und -pyryliumsalze	15
a) Nomenklatur S. 15. — b) Vorkommen S. 16.	
5. Dibenzopyrone und -pyryliumsalze	16
II. Ringsynthesen	17
A. Allgemeiner Überblick	17
B. Darstellung monocyclischer Verbindungen (Pyridine, Pyridone, Pyryliumsalze usw.)	19
1. Aus Pentan-1,5-dionen	19
a) Allgemeines S. 19. — b) Die Hantzsche Pyridin-Synthese S. 20.	
2. Aus Pent-2-en-1,5-dionen	20
3. Aus Pentan-1,3,5-trionen	21
4. Aus anderen 1,5-disubstituierten Pentanen	21
5. Methoden mit C—C-Bindungsbildung	22
C. Darstellung von 2,3-Benzoderivaten (Chinolinen, Chinolonen, Chromanen usw.)	22
1. Ringschluß <i>o</i> -substituierter Aniline oder Phenole	22
a) <i>o</i> -Substituierte Cinnamoyl-Derivate S. 22. — b) Andere <i>o</i> -substituierte Benzole S. 23.	
2. Bildung einer C—C-Bindung durch Reaktion einer Carbonyl-Gruppe oder Äthylen-Doppelbindung mit einem Benzolring	23
a) Chinolone und Benzopyrone S. 24. — b) Chinoline S. 24. — c) Dibenzoderivate S. 25.	

D. Darstellung von 3,4-Benzoderivaten (Isochinolinen usw.)	26
a) Ringschluß dissubstituierter Benzole S. 26. — b) Ausgehend von einem β -Phenäthylamin S. 26. — c) Ausgehend von einem Benzylamin S. 27	
III. Reaktionen der aromatischen Kerne	27
A. Allgemeiner Überblick über die Reaktivität	27
1. Pyridine	27
a) Reaktionen elektrophiler Reagentien am Ring-Stickstoffatom S. 27. — b) Reaktionen elektrophiler Reagentien an einem Ring-Kohlenstoffatom S. 28. — c) Reaktionen nucleophiler Reagentien an Ring-Kohlenstoffatomen S. 28. — d) Angriff freier Radikale an einem Ring-Kohlenstoffatom S. 29.	
2. Pyridinium-, Perylum- und Thiopyrylium-Kationen	29
a) Reaktion mit elektrophilen Reagentien S. 29. — b) Reaktionen mit nucleophilen Reagentien an einem Ring-Kohlenstoffatom S. 30. — c) Reaktionen nucleophiler Reagentien an einem Wasserstoff-Atom S. 30. — d) Reaktionen nucleophiler Reagentien an einem Ring-Schwefel-Atom S. 30.	
3. Pyridone, Pyrone und Thiopyrone	31
a) Elektrophile Reagentien: Angriff an einem Ring-Kohlenstoffatom S. 31. — b) Elektrophile Reagentien: Angriff an einem Carbonyl-Sauerstoffatom S. 31. — c) Nucleophile Reagentien: Protonenabspaltung vom Ring-Stickstoffatom S. 31. — d) Nucleophile Reagentien: Angriff an einem Ring-Kohlenstoffatom S. 32. — e) Radikalreaktionen S. 32. — f) α -Pyrone S. 32.	
4. N-Oxyde	33
a) Elektrophile Reagentien S. 33. — b) Stark nucleophile Reagentien S. 33. — c) Schwächer nucleophile Reagentien S. 33.	
5. Substituenteneffekte	33
a) Elektrophiler Angriff am Ring-Stickstoff S. 33. — b) Elektrophiler Angriff an einem Ring-Kohlenstoffatom S. 34. — c) Nucleophiler Angriff an einem Ring-Kohlenstoffatom S. 35. — d) Angriff durch freie Radikale S. 35.	
B. Elektrophiler Angriff am Pyridin-Stickstoffatom	35
1. Protonensäuren	36
a) Salzbildung S. 36. — b) Substituenteneffekte S. 36.	
2. Metall-Ionen	37
a) Einfache Komplexe S. 37. — b) Chelatkomplexe S. 37.	
3. Reaktive Halogenide und verwandte Verbindungen	37
a) Alkylhalogenide S. 37. — b) Arylhalogenide S. 38. — c) Säurechloride S. 38.	
4. Halogene	38
5. Peroxysäuren	38
6. Andere Lewis-Säuren	39
C. Elektrophiler Angriff an den Ring-Kohlenstoffatomen	39
1. Nitrierung	39
a) Pyridine S. 39. — b) Pyridone S. 39. — c) Pyridin-1-oxyde S. 40.	
2. Sulfonierung	40

3. Halogenierung	40
4. Nitrosierung, Diazo-Kupplung und Reaktion mit Aldehyden	40
5. Oxydation	41
6. Säurekatalysierter Wasserstoff-Austausch	41
D. Nucleophiler Angriff an den Ring-Kohlenstoffatomen	41
1. Hydroxyd-Ion	42
a) Pyridin S. 42. — b) Alkylpyridinium-Ionen S. 42. — c) Andere Pyridinium-Ionen S. 43. — d) Pyryliumsalze S. 43. — e) Pyrone S. 44.	
2. Amine und Amid-Ionen	44
a) Pyridine S. 44. — b) Pyridinium-Ionen S. 44. — c) Pyrylium-Ionen S. 45.	
3. Sulfid-Ionen	45
4. Chlorid-Ionen	45
5. Carbanionen	46
a) Metallorganische Verbindungen S. 46. — b) Aktivierte Methyl- und Methylen-Carbanionen S. 47. — c) Cyanid-Ionen S. 47.	
6. Chemische Reduktion	48
E. Angriff freier Radikale an den Ring-Kohlenstoffatomen	48
1. Halogen-Atome	48
2. Aryl-Radikale	49
3. Dimerisationen	49
F. Verschiedene Reaktionen	49
1. Protonenabspaltung vom Ring-Stickstoffatom	49
2. Katalytische Hydrierung	50
3. Andere Reaktionen	50
IV. Die Reaktionen von Substituenten an aromatischen Ringen	51
A. Substituenten am Kohlenstoff	51
1. Allgemeiner Überblick	51
a) Umgebung des Substituenten S. 52. — b) Die Carbonyl-Analogie S. 52. — c) Der Einfluß eines Substituenten auf die Reaktivität weiterer Substituenten S. 54. — d) Reaktionen von Substituenten, die nicht direkt am heterocyclischen Ring sitzen S. 54.	
2. Benzolringe	54
a) Ankondensierte Benzolringe S. 54. — b) Aryl-Gruppen S. 56.	
3. Alkyl-Gruppen.	56
a) Alkylgruppen, die an heteroaromatische Systeme gebunden sind S. 56. — b) α - und γ -Alkylpyridine S. 56. — c) Alkylpyridin-1-oxyde und Alkylpyridone S. 58. — d) Alkylpyridinium- und -pyrylium-Verbindungen S. 58. — e) Tautomerie von Alkylpyridinen S. 60.	
4. Andere Kohlenstoff enthaltende funktionelle Gruppen	60
a) Carbonsäuren S. 60. — b) Aldehyde und Ketone S. 61. — c) Vinyl- und Äthynyl-Gruppen S. 61.	
5. Halogenatome	61
6. Sauerstoff enthaltende funktionelle Gruppen	63
a) Alkoxy-Gruppen S. 63. — b) Acyloxy-Gruppen S. 64. — c) Hydroxyl-Gruppen S. 64. — d) Pyridone, Pyrone und Thiopyrone S. 65.	
7. Stickstoff enthaltende funktionelle Gruppen	66
a) Amino-Imino-Tautomerie S. 66. — b) α - und γ -Amino-Gruppen S. 66. — c) β -Amino-Gruppen S. 68. — d) Andere Amino-Gruppen S. 68. — e) Nitro-Gruppen S. 68.	

8. Schwefel enthaltende funktionelle Gruppen	69
a) Mercapto-Thion-Tautomerie S. 69. — b) Thione S. 70. — c) Sul- fonsäure-Gruppen S. 70.	
B. Substituenten am Ring-Stickstoffatom	70
1. Umlagerungsreaktionen	71
2. Abspaltung von N-Substituenten	72
3. Protonenabspaltung von N-Substituenten	72
4. Reaktionen von N-Substituenten mit elektrophilen Reagentien	73
C. Übersicht über Synthesemöglichkeiten substituierter Pyridine	73
a) 2-Stellung S. 73. — b) 4-Stellung S. 73. — c) 3-Stellung S. 73.	
V. Reaktionen nichtaromatischer Verbindungen	75
A. Dihydro-Verbindungen	75
a) Tautomerie S. 75. — b) Aromatisierung S. 75. — c) Andere Reaktionen S. 75.	
B. Tetra- und Hexahydro-Verbindungen	76
a) Aromatisierung S. 76. — b) Ringspaltung S. 76. — c) Andere Reaktionen S. 77. — d) Stereochemie S. 77.	
Kapitel 3. Sechsgliedrige Ringe mit zwei oder mehr Heteroatomen	78
I. Nomenklatur und wichtige Verbindungen	78
1. Diazine	78
a) Monocyclische Verbindungen S. 78. — b) Benzodiazine S. 79. — c) Andere kondensierte Diazine S. 80.	
2. Andere Verbindungen	81
a) Triazine und Tetrazine S. 81. — b) Oxazine und Thiazine S. 81.	
II. Ringsynthesen	82
A. Heteroatome in 1,2-Stellung	82
1. Allgemeiner Überblick	82
2. Methoden, ausgehend von Hydrazin oder Hydroxylamin	82
3. Andere Methoden	83
B. Heteroatome in 1,3-Stellung	83
1. Allgemeiner Überblick	83
2. Typ C—C—C+Z—C—Z	84
3. Typ C—C—C—Z+C—Z	84
4. Typ Z—C—C—C—Z+C	85
C. Heteroatome in 1,4-Stellung	85
1. Allgemeiner Überblick	85
2. Typ Z—C—C—Z+C—C	85
3. Typ C—C—Z+C—C—Z	86
4. Typ C—C—Z—C—C+Z	86
D. Verbindungen mit drei oder vier Heteroatomen	87
III. Reaktionen der aromatischen Ringe	87
1. Allgemeiner Überblick	87
2. Elektrophiler Angriff an den Ring-Stickstoffatomen	88
3. Elektrophiler Angriff an den Ring-Kohlenstoffatomen	88
4. Nucleophiler Angriff an den Ring-Kohlenstoffatomen	89

IV. Reaktionen von Substituenten an aromatischen Ringen	90
1. Allgemeiner Überblick	90
2. Kohlenstoff enthaltende Substituenten	91
a) Ankondensierte Benzolringe S. 91. — b) Arylgruppen S. 92. — c) Alkylgruppen S. 92. — d) Carbonsäuren, Aldehyde und Ketone S. 92.	
3. Halogenatome	93
4. Sauerstoff enthaltende funktionelle Gruppen	93
a) Tautomerie S. 93. — b) Diazinone S. 93. — c) Alkoxyl-Gruppen S. 94.	
5. Stickstoff und Schwefel enthaltende funktionelle Gruppen	94
a) Amino-Gruppen S. 94. — b) Nitro- und Nitroso-Gruppen S. 95. — c) Schwefel enthaltende Gruppen S. 95.	
V. Reaktionen nichtaromatischer Verbindungen	95
1. Reaktionen, die unter „Typ-Erhaltung“ verlaufen	95
2. Aromatisierung	96
3. Andere Reaktionen	96
 Kapitel 4. Fünfgliedrige Ringe mit einem Heteroatom	 97
I. Nomenklatur und wichtige Verbindungen	97
1. Aromatische monocyclische Verbindungen	97
a) Nomenklatur S. 97. — b) Thiophene S. 97. — c) Furane S. 98. — d) Pyrrole S. 98.	
2. Nichtaromatische monocyclische Verbindungen	99
a) Nomenklatur S. 99. — b) Reduzierte Furane S. 99. — c) Redu- zierte Pyrrole S. 99. — d) Reduzierte Thiophene S. 100.	
3. 2,3-Benzoderivate	100
a) Nomenklatur S. 100. — b) Indole S. 101.	
4. Andere Verbindungen	101
a) 3,4-Benzoderivate S. 101. — b) Dibenzoderivate S. 102. — c) An- dere kondensierte Ringverbindungen S. 102.	
II. Ringsynthesen	102
1. Allgemeiner Überblick	102
2. Bildung von C—Z-Bindungen	103
a) Gesättigte Verbindungen S. 103. — b) Ringe mit einer Äthylen- Doppelbindung S. 104. — c) Aromatische Verbindungen S. 105.	
3. Bildung der C ₃ —C ₄ -Bindung	105
a) Die Knorr'sche Pyrrol-Synthese S. 105. — b) Die Fischersche Indol-Synthese S. 106. — c) Cyclisierung von α -Halogenketonen unter Bildung von Pyrrolen, Furanen und Indolen S. 107. — d) Andere Cycli- sierungen an einem Benzolring S. 107.	
III. Reaktionen der aromatischen Kerne	108
A. Allgemeiner Überblick über die Reaktivität	108
a) Vergleich mit der aliphatischen Reihe S. 108. — b) Aromatischer Charakter S. 109.	
B. Reaktionen mit elektrophilen Reagentien	110
1. Leichtigkeit der Reaktion	110
2. Orientierung	110
3. Nitrierung	111
4. Sulfonierung	111
5. Halogenierung	112

6. Acylierung	112
7. Reaktionen mit Aldehyden und Ketonen	113
a) Bildung von Carbinolen oder Carbonium-Ionen S. 113. — b) Weiterreaktion der Carbonium-Ionen S. 114. — c) Chlormethylierung S. 115. — d) Mannich-Reaktion S. 115.	
8. Diazo-Kupplung, Nitrosierung und Mercurierung	115
9. Reaktionen mit Säuren	116
a) Kationische Funktion S. 116. — b) Ringöffnung S. 116. — c) Polymerisation S. 116. — d) Picrate S. 117.	
10. Oxydation	117
a) Pyrrole und Furane S. 117. — b) Indole S. 117. — c) Thiophene S. 117.	
C. Andere Reaktionen der aromatischen Kerne	118
1. Reaktionen unter Deprotonierung von Pyrrolen	118
a) Pyrrole als Säuren S. 118. — b) Pyrrol-Grignard-Reagentien S. 118. — c) Andere Pyrrol-Anion-Zwischenstufen S. 119.	
2. Katalytische und chemische Reduktion	120
3. Andere Reaktionen mit nucleophilen Reagentien	121
4. Radikalische Reaktionen	121
5. Diels-Alder-Reaktionen	121
IV. Reaktionen von Substituenten an aromatischen Kernen	122
1. Allgemeiner Überblick über die Reaktivität	122
2. Ankondensierte Benzolringe	122
3. Alkyl- und substituierte Alkylgruppen	123
a) Alkylgruppen S. 123. — b) Substituierte Alkylgruppen: Allgemeines S. 123. — c) Halogenmethyl-Gruppen S. 124. — d) Hydroxymethyl-Gruppen S. 124. — e) Aminomethyl-Gruppen S. 124.	
4. Carbonsäuren	125
5. Formyl- und Acylgruppen	126
6. Halogen	126
7. Nitro-, Sulfonsäure- und Mercuri-Gruppen	127
8. N-Substituenten an Pyrrolen	127
V. Reaktionen von Hydroxyl-, Amino- und verwandten Verbindungen	128
1. Überblick über die Reaktivität	128
a) Allgemeines S. 128. — b) Tautomerie monocyclischer Verbindungen S. 128. — c) Tautomerie von Benzoderivaten S. 129. — d) Gegenseitige Umwandlung und Reaktivität tautomerer Formen S. 129.	
2. Reaktionen mit elektrophilen Reagentien	130
a) Hydroxyverbindungen S. 130. — b) Anionen S. 131.	
3. Reaktionen von Carbonyl-Verbindungen mit nucleophilen Reagentien	132
a) Carbonyl-Gruppen in Nachbarschaft zum Heteroatom S. 132. — b) Carbonyl-Gruppen nicht in Nachbarschaft zum Heteroatom S. 133.	
4. Reduktion von Carbonyl- und Hydroxyl-Verbindungen	133
5. Reaktionen an anderen Ringpositionen	134
6. Amino- und Iminoverbindungen	134
VI. Reaktionen anderer nichtaromatischer Verbindungen	135
1. Pyrrolenine und Indolenine	135
2. Thiophensulfone	136
3. Dihydro-Verbindungen	136
4. Tetrahydro-Verbindungen	137

Kapitel 5. Fünfgliedrige Ringe mit zwei oder mehr Heteroatomen	138
I. Nomenklatur und wichtige Verbindungen	138
1. Monocyclische Verbindungen, die nur Ring-Stickstoffatome enthalten	138
2. Monocyclische Verbindungen, die Stickstoff- und Sauerstoff- oder Schwefelatome im Ring enthalten	139
3. Polycyclische Derivate	140
II. Ringsynthesen	141
A. Heteroatome in 1,2-Stellung	141
1. Monocyclische Verbindungen	141
2. Benzoderivate	142
B. Heteroatome in 1,3-Stellung	143
1. Oxazole, Thiazole und Imidazole	143
2. Andere monocyclische Derivate	144
3. Benzoderivate	144
C. Verbindungen mit drei oder mehr Heteroatomen	145
1. Heteroatome in 1,2,3-Stellung	145
2. Heteroatome in 1,2,4-Stellung	146
3. Vier oder fünf Heteroatome	146
III. Reaktionen der aromatischen Ringe	146
A. Allgemeiner Überblick	146
1. Vergleich mit anderen Heterocyclen	146
2. Tautomerie	147
B. Elektrophiler Angriff an einem mehrfach gebundenen Ring-Stickstoffatom	148
1. Reaktionsfolgen	148
2. Protonensäuren	148
3. Alkyl- und Acylhalogenide und verwandte Verbindungen	149
C. Elektrophiler Angriff an einem Ring-Kohlenstoffatom	150
1. Reaktivität und Orientierung	150
a) Leichtigkeit der Reaktion S. 150. — b) Orientierung S. 151. — c) Substituenteneffekte S. 151.	
2. Nitrierung, Sulfonierung und Halogenierung	152
3. Andere elektrophile Reagentien	152
D. Nucleophiler Angriff an den Ring-Kohlenstoffatomen	153
a) Allgemeines S. 153. — b) Hydroxyd- und Alkoxyd-Ionen S. 153. — c) Amine S. 154. — d) Reduktionsmittel S. 154. — e) Deprotonierung S. 155.	
E. Andere Reaktionen der aromatischen Kerne	155
a) Nucleophiler Angriff an Ring-NH-Gruppen S. 155. — b) Stickstoff-Abspaltung S. 155.	
IV. Reaktionen von Substituenten an aromatischen Kernen	156
1. Allgemeiner Überblick	156
a) Heteroatome in 1,3-Stellung S. 156. — b) Heteroatome in 1,2-Stellung S. 156.	
2. Kohlenstoff enthaltende Substituenten	156
a) Ankondensierte Benzolringe S. 156. — b) Aryl-Gruppen S. 157. — c) Alkyl-Gruppen S. 157. — d) Acyl-Gruppen S. 157.	
3. Halogene	158

4. Potentielle Hydroxyverbindungen	158
a) 2-Hydroxy, Heteroatome-1,3 S. 158. — b) 3-Hydroxy, Heteroatome-1,2 S. 159. — c) 4- und 5-Hydroxy, Heteroatome-1,3 und 4-Hydroxy, Heteroatome-1,2 S. 159. — d) 5-Hydroxy, Heteroatome-1,2 S. 159.	
5. Amino-Gruppen	160
V. Reaktionen nichtaromatischer Verbindungen	160
a) Dihydro-Verbindungen S. 160. — b) Tetrahydro-Verbindungen S. 161. — c) Nichtaromatische Derivate von Azolinonen S. 161.	
Kapitel 6. <i>Heterocyclische Verbindungen mit drei- und viergliedrigen Ringen</i>	162
I. Dreigliedrige Ringe	162
A. Dreigliedrige Ringe mit einem Heteroatom	162
1. Nomenklatur und Verbindungen	162
2. Darstellung	162
3. Reaktionen	163
B. Dreigliedrige Ringe mit zwei Heteroatomen	164
II. Viergliedrige Ringe	165
A. Viergliedrige Ringe mit einem Heteroatom	165
1. Nomenklatur und Verbindungen	165
2. Darstellung	165
3. Reaktionen	165
a) Gesättigte Ringe S. 165. — b) Carbonyl-Derivate S. 166.	
B. Viergliedrige Ringe mit zwei Heteroatomen	166
Kapitel 7. <i>Physikalische Eigenschaften</i>	167
1. Schmelz- und Siedepunkte	167
a) Unsubstituierte Verbindungen S. 167. — b) Einfluß von Substituenten S. 167.	
2. Brechungsindex, Dichte und Viskosität	169
3. Dipolmomente	169
4. pK_a -Werte	170
5. Ultravioletspektren	171
6. Infrarotspektren	172
7. Kernmagnetische Resonanzspektren	172
8. Massenspektren	173
<i>Sachverzeichnis</i>	174