

Inhaltsverzeichnis

Grundwissen der organischen Chemie

1	Einteilung und Reaktionstypen organischer Verbindungen – Überblick	3
1.1	Einleitung	3
1.2	Systematik organischer Verbindungen	5
1.3	Chemische Reaktionstypen	7
	Reaktionen zwischen ionischen Substanzen	7
	Reaktionen von Substanzen mit kovalenter Bindung	7
	Substituenten-Effekte	9
	Induktive Effekte	10
	Mesomere Effekte	11
	Zwischenstufen	12
	Carbokationen	13
	Carbanionen	14
	Radikale	15
	Carbene	15
	Übergangszustände	17
	Lösungsmittel-Einflüsse	18
	Spezielle Reaktionstypen	19
	Additionsreaktionen	19
	Eliminierungsreaktionen	20
	Substitutionsreaktionen	20
	Umlagerungen	21
	Radikalreaktionen	22
2	Gesättigte Kohlenwasserstoffe: Alkane und Cycloalkane	23
2.1	Offenkettige Alkane	23
	Vorkommen, Gewinnung und Verwendung der Alkane	27
	Darstellung von Alkanen	27
	Eigenschaften und chemische Reaktionen	28
	Bau der Moleküle, Stereochemie der Alkane	30

2.2	Cyclische Alkane	33
	Darstellung von Cycloalkanen	34
	Stereochemie der Cycloalkane	35
	Substituierte Cyclohexane	38
	Steran-Gerüst	40
3	Die radikalische Substitutions-Reaktion (S_•)	44
3.1	Darstellung von Radikalen	44
3.2	Struktur und Stabilität	45
3.3	Selektivität bei Substitutions-Reaktionen	46
3.4	Beispiele für Radikalreaktionen	46
4	Ungesättigte Kohlenwasserstoffe: Alkene und Alkine	49
4.1	Olefine (Alkene)	49
	Nomenklatur und Struktur	49
	Darstellung von Alkenen	51
	Chemische Reaktionen	52
	Hydrierungen	52
	Elektrophile Additionsreaktionen	53
	Elektrophile Nachweis- und Additionsreaktionen	55
	Nucleophile und radikalische Additionsreaktionen	57
	Nucleophile Additionsreaktionen	57
	Radikalische Additionsreaktionen	58
4.2	Konjugierte Alkene, Diene und Polyene	58
	Diels-Alder-Reaktion	60
4.3	Alkine	61
	Darstellung von Alkinen	61
	Reaktionen	62
	Biochemisch interessante Alkene und Alkine	66
5	Elektrophile und andere Additionen an Alkene	67
5.1	Die elektrophile Addition von Halogenen an Alkene	67
5.2	Die Addition von Halogenwasserstoffen (Markownikow-Regel)	69
5.3	Die Addition von Wasser (Hydratisierung)	70
5.4	Weitere Additionsreaktionen	71
	Nucleophile Addition	71
	Radikalische Addition	72
6	Aromatische Kohlenwasserstoffe	73
6.1	Der aromatische Zustand	73
6.2	Elektronenstrukturen cyclisch-konjugierter Systeme nach der MO-Theorie	76

6.3	Beispiele für Aromaten und ihre Nomenklatur	78
6.4	Vorkommen, Darstellung und Verwendung	79
6.5	Reaktionen aromatischer Verbindungen	81
	Nitrierung und Nitrosierung	82
	Sulfonierung und Sulfochlorierung	83
	Halogenierung	85
	Friedel-Crafts-Reaktionen	86
	Alkylierung	86
	Acylierung	86
	Reaktionen an der Seitenkette alkylierter Aromaten	87
	Chlormethylierung	88
	Additionsreaktionen	89
	Nucleophile Substitution am Aromaten	89
7	Die elektrophile und die nucleophile aromatische Substitution	92
7.1	Allgemeiner Reaktionsmechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution (S_E)	92
7.2	Mehrfachsubstitutionen bei S_E	93
	Substitutionsregeln	94
	Wirkung von Substituenten auf die Orientierung bei der Substitution	95
	Wirkung des Erstsubstituenten durch induktive Effekte	96
	Wirkung des Erstsubstituenten durch mesomere Effekte (= Resonanzeffekte)	97
	Auswirkung von Substituenten auf die Reaktivität bei der Substitution	98
	Wirkung von Halogen-Atomen als Substituenten bei der S_E -Reaktion	99
	Sterische Effekte	100
7.3	Hammett-Beziehung	101
7.4	Die nucleophile aromatische Substitution ($S_{N,Ar}$)	102
	Monomolekulare nucleophile Substitution am Aromaten – $S_{N1,Ar}$	103
	Bimolekulare nucleophile Substitution am Aromaten – $S_{N2,Ar}$	103
	Andere nucleophile aromatische Substitutionen	105
8	Stereochemie	106
8.1	Enantiomere – Diastereomere	106
8.2	Molekülchiralität	108
8.3	Nomenklatur in der Stereochemie	110
	Fischer-Projektion	111
	R-S-Nomenklatur (Cahn-Ingold-Prelog-System)	112
	D,L-Nomenklatur	114
8.4	Beispiele zur Stereochemie	115
	Verbindungen mit mehreren chiralen C-Atomen	115
	Verbindungen mit gleichen Chiralitäts-Zentren	116
	Chirale Verbindungen ohne chirale C-Atome	117

8.5	Trennung von Racematen (Racemat-Spaltung)	119
8.6	Stereochemie bei chemischen Reaktionen	121
	Inversion, Retention und Racemisierung bei Reaktionen an einem Chiralitäts-Zentrum	121
	Spezifität und Selektivität bei chemischen Reaktionen	121
	Asymmetrische Synthese (Enantioselektive Synthese)	122
	Diastereoselektive/enantioselektive Synthese	123
	Prochiralität	124
9	Halogenkohlenwasserstoffe	127
9.1	Eigenschaften	127
9.2	Verwendung	128
9.3	Darstellung	128
9.4	Substitutions-Reaktionen von Halogen-Verbindungen	129
	Reaktionen mit N-Nucleophilen (N-Alkylierung und N-Arylierung)	130
	Reaktionen mit S-Nucleophilen (S-Alkylierung)	131
	Reaktionen mit O-Nucleophilen (O-Alkylierung und -Arylierung)	132
	Reaktion mit Hydrid-Ionen	132
	Reaktion mit C-Nucleophilen (C-Alkylierung)	132
	Biologisch interessante Halogen-Kohlenwasserstoffe	135
10	Die nucleophile Substitution am gesättigten C-Atom (S_N)	136
10.1	S_N1 -Reaktion (Racemisierung)	136
10.2	S_N2 -Reaktion (Inversion)	138
10.3	S_N -Reaktionen mit Retention	139
10.4	Das Verhältnis S_N1/S_N2 und die Möglichkeiten der Beeinflussung einer S_N -Reaktion	140
	Konstitution des organischen Restes R	140
	Die Art der Abgangsgruppe	141
	Das angreifende Nucleophil YI	142
	Lösungsmittelleffekte	143
	Ambidente Nucleophile	143
11	Die Eliminierungs-Reaktionen (E1, E2)	145
11.1	1,1- oder α -Eliminierung	145
11.2	1,2- oder β -Eliminierung	146
	Eliminierung nach einem E1-Mechanismus	146
	Eliminierung nach einem E2-Mechanismus	147
	Eliminierung nach einem E1cB-Mechanismus	147
11.3	Das Verhältnis von Eliminierung zu Substitution	148
11.4	Isomerenbildung bei Eliminierungen	151

XIII

11.5 Beispiele für wichtige Eliminierungs-Reaktionen	154
anti-Eliminierungen	154
Dehalogenierung von 1,2 Dihalogen-Verbindungen	154
Biochemische Dehydrierungen	154
Syn-Eliminierungen	155
12 Metallorganische Verbindungen	157
12.1 Bindung und Reaktivität	157
12.2 Synthetisch äquivalente Gruppen	158
12.3 Eigenschaften element-organischer Verbindungen	159
12.4 Beispiele für element-organische Verbindungen (angeordnet nach dem Periodensystem)	159
I. Gruppe: Lithium	159
II. Gruppe: Magnesium	159
Addition an Verbindungen mit aktivem Wasserstoff	160
Addition an Verbindungen mit polaren Mehrfachbindungen	160
Addition an Verbindungen mit C=C-Bindungen	161
Substitutionsreaktion	162
V. Gruppe: Phosphor	162
Ylide	163
13 Alkohole (Alkanole)	164
13.1 Synthese einfacher Alkohole	166
13.2 Reaktionen mit Alkoholen	168
Basizität und Acidität der Alkohole	168
Reaktionen von Alkoholen in Gegenwart von Säuren	169
Eliminierungen	169
Substitutionen	170
Darstellung von Halogen-Verbindungen	171
13.3 Reaktionen von Diolen	171
13.4 Redoxreaktionen	173
13.5 Biologisch interessante Hydroxy-Verbindungen	175
14 Phenole, Chinone	176
14.1 Nomenklatur und Darstellung	176
14.2 Eigenschaften von Phenolen	178
14.3 Reaktionen mit Phenolen	180
14.4 Chinone	184
15 Ether	189
15.1 Eigenschaften und Reaktionen	189
15.2 Ethersynthesen	190

15.3 Ether-Spaltung	192
15.4 Umlagerungen	193
16 Stickstoffverbindungen: Amine, Nitrosoverbindungen	194
16.1 Amine	194
Darstellung von Aminen	195
Eigenschaften der Amine	199
Oxidation von Aminen; Isonitrilreaktion	204
Biochemisch wichtige Amine	205
17 Diazo- und Diazoniumverbindungen	210
17.1 Diazonium-Verbindungen	210
17.2 Substitutions-Reaktionen mit Diazoniumsalzen	212
Azokupplung (elektrophile Substitution)	212
Diazo-Spaltung (nukleophile Substitution)	214
Sandmeyer-Reaktion (radikalische Substitution)	214
Reduktion von Diazonium-Salzen	215
18 Nitroverbindungen	216
18.1 Nomenklatur und Darstellung	216
18.2 Chemische Eigenschaften	217
18.3 Reduktion von Nitro-Verbindungen	218
18.4 Technische Verwendung von Nitro-Verbindungen	219
19 Schwefelverbindungen	220
19.1 Thiole	220
Darstellung	221
Vorkommen	221
Reaktionen	221
19.2 Thioether (Sulfide)	222
Reaktionen	223
19.3 Sulfonsäuren	224
Verwendung von Sulfonsäuren	225
Verbindungen mit ungesättigten funktionellen Gruppen	227
20 Aldehyde und Ketone	229
20.1 Eigenschaften	229
20.2 Darstellung von Aldehyden und Ketonen	230
20.3 Diketone	233

20.4 Einfache Additions-Reaktionen mit Aldehyden und Ketonen	234
Reaktion mit O-Nucleophilen	235
Reaktion mit N-Nucleophilen	236
Addition von Natriumhydrogensulfit	238
Addition von HCN	239
Addition von Grignard-Verbindungen	239
20.5 Reaktionen spezieller Aldehyde	239
Formaldehyd und Acetaldehyd	239
Aromatische Aldehyde	241
20.6 Reaktionen mit C-H-aciden Verbindungen (Carbanionen I)	242
Bildung und Eigenschaften von Carbanionen	242
Die Aldol-Reaktion	243
Synthetisch wichtige Reaktionen mit Carbanionen	246
Die Mannich-Reaktion	246
Die Knoevenagel-Reaktion	247
Die Michael-Reaktion	248
Synthese von Halogencarbonyl-Verbindungen	249
Basenkatalysierte α -Halogenierung	249
20.7 Hydrid-Transfer und Redox-Reaktionen der Carbonylgruppe	252
Reduktion zu Alkoholen	252
Reduktion zu Kohlenwasserstoffen	253
Oxidationsreaktionen	254
Disproportionierungen	255
21 Carbonsäuren	258
21.1 Nomenklatur	258
21.2 Eigenschaften von Carbonsäuren	259
Substituenteneinflüsse auf die Säurestärke	259
21.3 Darstellung von Carbonsäuren	262
21.4 Reaktionen von Carbonsäuren	264
21.5 Dicarbonsäuren	266
Synthesebeispiele	266
Reaktionen von Dicarbonsäuren	268
Spezielle Dicarbonsäuren	269
Cyclisierungen von Dicarbonsäure-Estern zu carbocyclischen Ringsystemen	270
22 Derivate der Carbonsäuren	272
22.1 Überblick	272
22.2 Reaktionen mit Carbonsäure-Derivaten	274
Einige einfache Umsetzungen von Carbonsäure-Derivaten mit Nucleophilen	275

22.3	Darstellung von Carbonsäure-Derivaten	277
	Carbonsäureanhydride	277
	Carbonsäurehalogenide	278
	Carbonsäureamide	278
	Carbonsäureester	280
22.4	Knüpfung von C-C-Bindungen mit Estern über Carbanionen	284
	Claisenreaktion zur Darstellung von 1,3-Ketoestern	285
	Die Knoevenagel-Reaktion	286
	Reaktionen mit 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen	287
	Reaktionen mit Carbanionen aus 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen	287
	Abbaureaktionen von 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen	288
	Synthesen mit Dicarbonsäure-Estern	290
	Reaktionen mit Malonsäure-Diethylester	290
	Claisen-Reaktionen mit Dicarbonsäure-Estern	292
23	Hydroxy- und Keto-Carbonsäuren	295
23.1	Nomenklatur und Beispiele	295
23.2	Hydroxy-Carbonsäuren	298
	Darstellung von Hydroxy-carbonsäuren und -estern	298
	Reaktionen von Hydroxy-Carbonsäuren	299
23.3	Ketocarbonsäuren	303
	Darstellung von α -Ketocarbonsäuren (1,2-Ketosäuren)	303
	β -Keto-Carbonsäuren (1,3-Ketosäuren)	305
	Keto-Enol-Tautomerie	305
24	Kohlensäure und ihre Derivate	308
24.1	Einführung	308
24.2	Darstellung einiger Kohlensäure-Derivate	309
24.3	Harnstoff	310
	Synthese von Harnstoff	310
	Eigenschaften und Nachweis	311
	Verwendung von Harnstoff	312
	Synthesen mit Harnstoff	312
	Derivate von Harnstoff	313
24.4	Cyansäure und ihre Derivate	314
24.5	Schwefel-analoge Verbindungen der Kohlensäure	316
25	Heterocyclen	318
25.1	Nomenklatur	318
25.2	Heteroaliphaten	319

25.3 Heteroaromatens	320
Fünfgliedrige Ringe	320
Struktur	320
Reaktivität	321
Sechsgliedrige Ringe	323
Struktur von Pyridin	323
Reaktivität von Pyridin	324
Tautomerie der Heteroaromatens	325
Darstellung von Heterocyclen als Beispiel für eine chemische Syntheseplanung	327
Synthesen von Heterocyclen über Dicarbonyl-Verbindungen	329
Weitere Synthesen für heterocyclische Fünfringe	330
Synthesen von sechsgliedrigen Heterocyclen	332
26 Kunststoffe – Grundzüge der Polymerchemie	338
26.1 Darstellung	338
Reaktionstypen	338
Polymerisation	339
Radikalische Polymerisation	340
Elektrophile (kationische) Polymerisation	340
Nucleophile (anionische) Polymerisation	340
Polyinsertion (koordinative Polymerisation)	341
Polykondensation	341
Polyaddition	342
Metathese-Reaktion	342
26.2 Polymer-Technologie	343
Durchführung von Polymerisationen	343
Verarbeitung von Kunststoffen	344
26.3 Charakterisierung von Makromolekülen	344
26.4 Strukturen von Makromolekülen	348
Polymere aus gleichen Monomeren	348
Polymere mit verschiedenen Monomeren	349
Polymere mit Chiralitätszentren	350
26.5 Gebrauchseigenschaften von Polymeren	351
26.6 Reaktion an Polymeren	353
26.7 Beispiele zu den einzelnen Kunststoffarten	355
Bekannte Polymerisate	355
Bekannte Polykondensate	356
Polyester	357
Polyamide	357
Polysiloxane (Silicone)	357
Bekannte Polyaddukte	358
Halbsynthetische Kunststoffe	359

Chemie von Naturstoffen und Biochemie

27 Kohlenhydrate	361
27.1 Monosaccharide: Struktur und Stereochemie	361
27.2 Reaktionen der Monosaccharide – Beispiel für Aldosen: Glucose	364
Beispiel für Ketosen: Die Fructose	366
27.3 Acetal- und Derivatbildung bei Zuckern	368
28 Aminosäuren	370
28.1 Nomenklatur wichtiger Aminosäuren	371
28.2 Physikalische Eigenschaften der Aminosäuren	372
28.3 Chemische Eigenschaften	375
28.4 Synthesen von Aminosäuren	376
29 Biopolymere	378
29.1 Polysaccharide (Glykane)	378
Cellulose	379
Stärke	380
Glykogen	381
Chitin	382
Bekannte Polysaccharide mit anderen Zuckern	383
29.2 Peptid-Bildung	384
Hydrolyse von Peptiden	385
Peptid-Synthesen	387
29.3 Proteine	389
Struktur der Proteine	389
Proteide	394
Beispiele und Einteilung der Eiweißstoffe	395
29.4 Nucleinsäuren: DNA, RNA	397
30 Terpene und Carotinoide	400
30.1 Biogenese von Terpenen	400
31 Steroide	405
32 Alkaloide	409

33 Natürliche und synthetische Farbmittel	413
33.1 Theorie der Farbe und Konstitution der Farbmittel	413
33.2 Einteilung synthetischer Farbstoffe nach dem Färbeverfahren	415
33.3 Einteilung synthetischer Farbstoffe nach den Chromophoren	417
33.4 Natürliche Farbmittel	421
34 Chemie und Biochemie	425
34.1 Biokatalysatoren	426
34.2 Biochemisch wichtige Ester	429
Fette	429
Phospholipide	431
Wachse	432
Phosphorsäure-Ester und -Anhydride	432
34.3 Stoffwechselvorgänge	434
35 Chemische Bestandteile ausgewählter industrieller Produkte	437
35.1 Erläuternde Hinweise zu Tensiden	437
35.2 Erläuternde Hinweise zu Düngemitteln	439
35.3 Erläuternde Hinweise zu Bioziden	443
36 Hinweise zur Nomenklatur organischer Verbindungen	452
37 Literurnachweis und Literaturauswahl	458
38 Sachverzeichnis	461