

Inhalt

A Einführung in die Laboratoriumstechnik

A.1. Hilfsmittel und Methoden zur Durchführung organisch-chemischer Reaktionen	1
A.1.1. Glassorten und -verbindungen	1
A.1.2. Arbeitsgefäße	3
A.1.3. Kübler	3
A.1.4. Standardapparaturen für organisch-chemische Reaktionen	5
A.1.5. Rühren und Schütteln	8
A.1.5.1. Rührertypen	8
A.1.5.2. Führungen und Abdichtungen	9
A.1.5.3. Antrieb	10
A.1.5.4. Schütteln	11
A.1.6. Dosieren und Einleiten von Gasen	11
A.1.7. Heizen und Kühlen	14
A.1.7.1. Wärmequellen, Wärmeübertragung, Wärmebäder	14
A.1.7.2. Erhitzen brennbarer Flüssigkeiten	15
A.1.7.3. Kühlmittel	16
A.1.8. Arbeiten unter Druck	17
A.1.8.1. Bombenrohre	17
A.1.8.2. Autoklaven	18
A.1.8.3. Druckgasflaschen	19
A.1.9. Arbeiten unter verminderterem Druck	21
A.1.9.1. Vakuumerzeugung	21
A.1.9.2. Vakuummessung	22
A.1.9.3. Arbeiten unter Vakuum	23
A.1.10. Trocknen	24
A.1.10.1. Trocknen von Gasen	25
A.1.10.2. Trocknen von Flüssigkeiten	26
A.1.10.3. Trocknen von Feststoffen	27
A.1.10.4. Gebräuchliche Trockenmittel	29
A.2. Trennverfahren	29
A.2.1. Filtern und Zentrifugieren	29
A.2.2. Kristallisieren	32
A.2.2.1. Wahl des Lösungsmittels	32
A.2.2.2. Umkristallisieren	33
A.2.2.3. Kristallisation aus der Schmelze	33
A.2.3. Destillation und Rektifikation	34
A.2.3.1. Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Druck	34
A.2.3.2. Einfache Destillation	35
A.2.3.2.1. Physikalische Grundlagen des Trennvorgangs	35
A.2.3.2.2. Durchführung einer einfachen Destillation	37
A.2.3.2.3. Abdestillieren von Lösungsmitteln	40
A.2.3.2.4. Kurzwegdestillation. Kugelrohrdestillation	42
A.2.3.3. Rektifikation	42
A.2.3.3.1. Physikalische Grundlagen der Rektifikation	42
A.2.3.3.2. Durchführung der Rektifikation	45

A.2.3.4. Wasserdampfdestillation	48
A.2.3.5. Azeotrope Destillation	50
A.2.4. Sublimation	52
A.2.5. Extraktion und Verteilung	53
A.2.5.1. Extraktion von Feststoffen	53
A.2.5.1.1. Einmalige einfache Extraktion	53
A.2.5.1.2. Wiederholte einfache Extraktion	54
A.2.5.2. Extraktion von Flüssigkeiten	54
A.2.5.2.1. Ausschütteln von Lösungen bzw. Suspensionen	55
A.2.5.2.2. Perforation	56
A.2.6. Adsorption	57
A.2.6.1. Entfärben von Lösungen	58
A.2.7. Chromatographie	59
A.2.7.1. Dünnschichtchromatographie (DC)	60
A.2.7.2. Säulenflüssigchromatographie	63
A.2.7.3. Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC)	66
A.2.7.4. Gaschromatographie	68
A.3. Arbeiten im Mikromaßstab	70
A.3.1. Apparaturen und Techniken	71
A.4. Bestimmung physikalischer Eigenschaften organischer Verbindungen	75
A.4.1. Schmelztemperatur	75
A.4.1.1. Bestimmung der Schmelztemperatur in der Kapillare	76
A.4.1.2. Mikroschmelztemperaturbestimmung auf dem Heiztisch	77
A.4.2. Siedetemperatur	78
A.4.3. Refraktometrie	79
A.4.4. Polarimetrie	80
A.4.5. Optische Spektroskopie	81
A.4.5.1. UV-VIS-Spektroskopie	83
A.4.5.2. Infrarotspektroskopie	88
A.4.6. Kernmagnetische Resonanzspektroskopie	93
A.4.6.1. ^1H -NMR-Spektroskopie	97
A.4.6.2. ^{13}C -NMR-Spektroskopie	102
A.4.7. Massenspektrometrie	108
A.4.8. Hinweise zur Strukturaufklärung mit Hilfe spektroskopischer Methoden	114
A.4.9. Röntgen-Strukturanalyse	115
A.5. Aufbewahrung von Chemikalien, Entsorgung gefährlicher Abfälle	116
A.5.1. Aufbewahrung von Chemikalien	116
A.5.2. Abfälle und ihre Entsorgung	118
A.6. Die erste Ausrüstung	119
A.7. Literaturhinweise	121

B Organisch-chemische Literatur. Protokollführung

B.1. Originalliteratur	127
B.1.1. Fachzeitschriften	127
B.1.2. Patentschriften	128
B.2. Zusammenfassungen und Übersichten	129
B.3. Referierende Literatur	131
B.3.1. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie	131
B.3.2. Referateorgane	132
B.3.3. Schnellreferatedienste	134
B.4. Tabellenbücher	134
B.5. Nomenklaturregeln	136
B.6. Durchführung einer Recherche	137
B.6.1. Recherche über eine definierte chemische Verbindung	137
B.6.1.1. Vollständige Literaturrecherche	137
B.6.1.2. Suche nach einer günstigen Darstellungsmöglichkeit	138
B.6.1.3. Recherche über Verbindungsklassen	138
B.6.2. Computergestützte Recherche	139
B.6.2.1. SciFinder Scholar	140
B.6.2.2. Reaxys	145
B.7. Protokollführung	146
B.8. Literaturhinweise	147

C Einige allgemeine Grundlagen

C.1. Klassifizierung organisch-chemischer Reaktionen	148
C.2. Energieänderungen bei chemischen Reaktionen	149
C.3. Zum zeitlichen Ablauf organisch-chemischer Reaktionen	153
C.3.1. Folgereaktionen	153
C.3.2. Konkurrenzreaktionen	154
C.3.3. Einfluss von Lösungsmitteln auf die Reaktivität	155
C.3.4. Katalyse	156
C.4. Säure-Base-Reaktionen	157
C.5. Einflüsse von Substituenten auf die ElektronendichteVerteilung und die Reaktivität organischer Moleküle	160
C.5.1. Polare Effekte von Substituenten	160
C.5.2. Quantitative Behandlung von polaren Substituenteneffekten. Hammett-Gleichung	164
C.5.3. Sterische Effekte	166

X	Inhalt	
C.6.	Zur störungstheoretischen Behandlung der chemischen Reaktivität	167
C.7.	Stereoisomerie	170
C.7.1.	Konformation	170
C.7.2.	<i>cis-trans</i> -Isomerie	173
C.7.3.	Chiralität und Stereoisomerie	174
C.7.3.1.	Enantiomerie	174
C.7.3.2.	Diastereomerie	176
C.7.3.3.	Synthese chiraler Verbindungen	177
	C.7.3.3.1. Racematspaltung	178
	C.7.3.3.2. Stereoselektive Synthese	179

C.8.	Syntheseplanung	181
C.8.1.	Retrosynthese	181
C.8.2.	Schutzgruppen	183
C.9.	Literaturhinweise	185

D Organisch-präparativer Teil

Zur Benutzung der Arbeitsvorschriften und Tabellen	189
D.1. Radikalische Substitution	191
D.1.1. Erzeugung und Stabilität von Radikalen	192
D.1.2. Reaktionen und Lebensdauer von Radikalen. Radikalkettenreaktionen	194
D.1.3. Reaktivität und Selektivität bei radikalischen Substitutionen	196
D.1.4. Radikalische Halogenierungen	200
D.1.4.1. Chlorierung	200
D.1.4.2. Bromierung	206
D.1.5. Peroxygenierung	209
D.1.6. Weitere radikalische Substitutionsreaktionen	211
D.1.7. Literaturhinweise	213
D.2. Nucleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom	214
D.2.1. Allgemeiner Verlauf und Mechanismus der Reaktion	214
D.2.1.1. Monomolekulare nucleophile Substitution (S_N1)	216
D.2.1.2. Bimolekulare nucleophile Substitution (S_N2)	217
D.2.2. Faktoren, die den Verlauf nucleophiler Substitutionen beeinflussen	218
D.2.2.1. Reaktivität des Substrates RX	218
D.2.2.2. Nucleophilie von Reagenzien	222
D.2.3. Zur Regioselektivität ambifunktioneller Nucleophile	225
D.2.4. Reaktionsbedingungen nucleophiler Substitutionen mit anionischen Nucleophilen	226
D.2.4.1. Möglichkeiten der Reaktionsführung	226
D.2.4.2. Phasentransferkatalyse	227
D.2.5. Nucleophile Substitution an Alkoholen und Ethern	229
D.2.5.1. Ersatz der Hydroxylgruppe in Alkoholen durch anorganische Säurereste	230
D.2.5.2. Saure Veretherung von Alkoholen. Etherspaltung	235

D.2.6.	Nucleophile Substitution an Alkylhalogeniden, -sulfaten und -sulfonaten	237
D.2.6.1.	Hydrolyse	237
D.2.6.2.	Synthese von Ethern aus Alkoholaten bzw. Phenolaten	240
D.2.6.3.	Synthese von Carbonsäureestern	244
D.2.6.4.	Alkylierung von Ammoniak und Aminen	245
D.2.6.5.	Alkylierung von Phosphorverbindungen	249
D.2.6.5.1.	Alkylierung von tertären Phosphinen	249
D.2.6.5.2.	Michaelis-Arbuzov-Reaktion	250
D.2.6.6.	Alkylierung von Schwefelverbindungen	251
D.2.6.7.	Synthese von Alkylhalogeniden durch Finkelstein-Reaktion	255
D.2.6.8.	Darstellung von Nitroalkanen	257
D.2.6.9.	Darstellung von Alkylcyaniden (<i>Kolbe-Nitrilsynthese</i>)	259
D.2.7.	Nucleophile Substitution an substituierten Silanen	262
D.2.8.	Literaturhinweise	264
D.3.	Eliminierung unter Bildung von C–C-Mehrfachbindungen	266
D.3.1.	Ionische α,β -Eliminierungen	266
D.3.1.1.	Substitution und Eliminierung als Konkurrenzreaktionen. Mechanismus ionischer Eliminierungen	267
D.3.1.1.1.	Monomolekulare Eliminierung	269
D.3.1.1.2.	Bimolekulare Eliminierung	270
D.3.1.2.	Einfluss der Molekularität und der allgemeinen räumlichen Verhältnisse auf die Richtung der Eliminierung.	271
D.3.1.3.	Stereoelektronische Verhältnisse und Richtung der Eliminierung. Stereochemischer Verlauf von Eliminierungen	273
D.3.1.4.	Eliminierung von Wasser aus Alkoholen (Dehydratisierung) und von Alkoholen aus Ethern	276
D.3.1.5.	Eliminierung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden	280
D.3.1.6.	Eliminierung von Trialkylamin aus quartären Ammoniumbasen (Hofmann-Abbau).	284
D.3.2.	Thermische <i>syn</i> -Eliminierungen	286
D.3.3.	α,α -Eliminierung	288
D.3.4.	Literaturhinweise	289
D.4.	Addition an nichtaktivierte C–C-Mehrfachbindungen	291
D.4.1.	Elektrophile Addition an Olefine und Acetylene	293
D.4.1.1.	Mechanismus der elektrophilen Addition	293
D.4.1.2.	Zur Additionsrichtung und zum stereochemischen Verlauf elektrophiler Additionen.	295
D.4.1.3.	Addition von Protonensäuren und Wasser an Olefine und Acetylene	297
D.4.1.4.	Addition von Halogenen und unterhalogenigen Säuren an Olefine und Acetylene	301
D.4.1.5.	Oxymercurierung	304
D.4.1.6.	Epoxidierung und Dihydroxylierung	305
D.4.1.7.	Ozonierung	310
D.4.1.8.	Hydroborierung	311
D.4.1.9.	Kationische Oligomerisierung und Polymerisation	313
D.4.2.	Nucleophile Addition	315

D.4.2.1.	Anionische Polymerisation von Olefinen	315
D.4.2.2.	Nucleophile Addition an Acetylene	316
D.4.3.	Radikalische Additions- und Polymerisationsreaktionen	319
D.4.4.	Cycloadditionen	326
D.4.4.1.	[1 + 2]-Cycloadditionen. Addition von Carbenen und Carbenoiden	328
D.4.4.2.	[2 + 2]-Cycloadditionen	330
D.4.4.3.	[3 + 2]-Cycloadditionen (1,3-Dipoladditionen)	331
D.4.4.4.	[4 + 2]-Cycloadditionen (Diels-Alder-Reaktion)	333
D.4.5.	Metall- und metalkomplexkatalysierte Umsetzungen von Olefinen	337
D.4.5.1.	Homogenkatalysierte Reaktionen von Olefinen und Acetylenen	337
D.4.5.2.	Heterogenkatalysierte Hydrierung	344
D.4.6.	Literaturhinweise	350
D.5. Reaktionen an Aromaten		355
D.5.1.	Elektrophile aromatische Substitution	356
D.5.1.1.	Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution	357
D.5.1.2.	Einfluss von Substituenten auf die Reaktivität des Aromaten und auf den Ort der Zweitsubstitution	358
D.5.1.3.	Nitrierung	361
D.5.1.4.	Sulfonierung	364
D.5.1.5.	Halogenierung	370
D.5.1.6.	Thiocyanierung (Rhodanierung)	375
D.5.1.7.	Friedel-Crafts-Alkylierung	376
D.5.1.8.	Elektrophile aromatische Substitution durch Carbonylverbindungen	380
D.5.1.8.1.	Friedel-Crafts-Acylierung	381
D.5.1.8.2.	Gattermann-Synthesen	385
D.5.1.8.3.	Vilsmeier-Synthese	386
D.5.1.8.4.	Elektrophile Substitution durch Formaldehyd	389
D.5.1.8.5.	Sauer katalysierte und beförderte Reaktionen von Aromaten mit anderen Aldehyden und Ketonen	392
D.5.1.8.6.	Carboxylierungen	395
D.5.1.9.	Nitrosierung	397
D.5.2.	Nucleophile aromatische Substitution	398
D.5.2.1.	Nucleophile Substitution an aktivierten Aromaten	398
D.5.2.2.	Nucleophile Substitution an nichtaktivierten Aromaten	402
D.5.3.	Metallvermittelte Substitutionen an Aromaten	404
D.5.3.1.	Metallierung von Aromaten	404
D.5.3.2.	Kupplungen von Aryl- mit Organometallverbindungen	408
D.5.3.2.1.	Kupplungen mit alkalimetall- und kupferorganischen Verbindungen	408
D.5.3.2.2.	Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungen	409
D.5.3.3.	Heck-Reaktion	414
D.5.3.4.	Aryl-Heteroatom-Kupplungen	417
D.5.4.	Reduktion von Aromaten (Birch-Reduktion)	418
D.5.5.	Literaturhinweise	421

D.6. Oxidation und Dehydrierung	424
D.6.1. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten	424
D.6.2. Oxidation von Methyl- und Methylengruppen	427
D.6.2.1. Oxidation von Alkylaromaten zu aromatischen Carbonsäuren	429
D.6.2.2. Oxidation von Alkylaromaten zu Aldehyden und Ketonen	433
D.6.2.3. Oxidation von aktivierte Methyl- und Methylengruppen zu Carbonylgruppen	434
D.6.2.3.1. Oxidation mit Selendioxid	434
D.6.2.3.2. Willgerodt-Reaktion	435
D.6.3. Oxidation von primären und secundären Alkoholen und Aldehyden sowie von Aminen	439
D.6.3.1. Oxidation von primären und secundären Alkoholen zu Aldehyden bzw. Ketonen	440
D.6.3.2. Oxidation von primären Alkoholen und Aldehyden zu Carbonsäuren	446
D.6.3.3. Oxidation primärer aromatischer Amine zu aromatischen Nitrosoverbindungen	449
D.6.4. Chinone durch Oxidation	450
D.6.4.1. Chinone aus aromatischen Kohlenwasserstoffen	450
D.6.4.2. Chinone aus substituierten Aromaten	452
D.6.4.3. Chinonimine durch oxidative Kupplung	454
D.6.5. Oxidationen unter C-C-Spaltung	456
D.6.5.1. Oxidation von C-C-Mehrfachbindungen	457
D.6.5.2. Glycolspaltung	459
D.6.5.3. Oxidative Spaltung von secundären Alkoholen und Ketonen	460
D.6.6. Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen und Hydroaromat en	462
D.6.7. Literaturhinweise	465
D.7. Reaktionen von Carbonylverbindungen	468
D.7.1. Reaktionen von Carbonylverbindungen mit Heteroatom-Nucleophilen	470
D.7.1.1. Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Aminoverbindungen	474
D.7.1.2. Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Wasser und Alkoholen	480
D.7.1.3. Reaktionen von Aldehyden und Ketonen zu Thioacetalen und Bisulfitaddukten	484
D.7.1.4. Reaktionen von Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten mit Heteroatom-Nucleophilen	484
D.7.1.4.1. Darstellung von Esteren durch Alkoholyse von Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten	486
D.7.1.4.2. Darstellung von Säureamiden durch Aminolyse von Carbonsäuren und ihren Derivaten	493
D.7.1.4.3. Hydrolyse von Carbonsäurederivaten	500
D.7.1.4.4. Acidolyse von Carbonsäuren und ihren Derivaten	506
D.7.1.5. Addition von Nucleophilen an Nitrile	512
D.7.1.6. Addition von Nucleophilen an spezielle Carbonylverbindungen	516
D.7.1.7. Thionierung von Carbonylverbindungen	520
D.7.2. Reaktionen von Carbonylverbindungen mit Kohlenstoff-Nucleophilen	522

D.7.2.1.	Reaktionen von Carbonylverbindungen mit CH-aciden Verbindungen	524
D.7.2.1.1.	Anlagerung von Blausäure an Aldehyde und Ketone	526
D.7.2.1.2.	Ethinylierung von Carbonylverbindungen	530
D.7.2.1.3.	Aldolreaktion	532
D.7.2.1.4.	Knoevenagel-Reaktion	541
D.7.2.1.5.	Mannich-Reaktion	544
D.7.2.1.6.	Acyloinkondensation und Umpolung	547
D.7.2.1.7.	Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Alkylphosphonsäureestern und Alkylenphosphoranen	550
D.7.2.1.8.	Esterkondensation	554
D.7.2.1.9.	Esterspaltung und Säurespaltung von β -Dicarbonylverbindungen	563
D.7.2.1.10.	Reaktion von Carbonsäurechloriden mit β -Dicarbonylverbindungen	565
D.7.2.1.11.	Addition von CH-aciden Verbindungen an Heterocumulene	567
D.7.2.1.12.	Polymethinkondensation	569
D.7.2.2.	Reaktionen von Carbonylverbindungen mit Organometallverbindungen	571
D.7.3.	Reduktion von Carbonylverbindungen	580
D.7.3.1.	Reduktion von Carbonylverbindungen durch H-Nucleophile	582
D.7.3.1.1.	Reduktion von Carbonylverbindungen durch Aluminium- und Borhydride	582
D.7.3.1.2.	Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion und Oppenauer-Oxidation	586
D.7.3.1.3.	Reaktionen nach Cannizzaro und Claisen-Tishchenko	589
D.7.3.1.4.	Leuckart-Wallach-Reaktion	591
D.7.3.1.5.	Enzymatische Reduktion	593
D.7.3.1.6.	Wolff-Kizhner-Reduktion	593
D.7.3.2.	Katalytische Hydrierung von Carbonylverbindungen	596
D.7.3.3.	Reduktion von Carbonylverbindungen durch unedle Metalle und niedervalente Metallverbindungen	600
D.7.4.	Reaktionen vinyloger Carbonylverbindungen und anderer vinyloger Systeme	606
D.7.4.1.	Reaktionen vinyloger Elektronenacceptorverbindungen – α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen	608
D.7.4.1.1.	Addition von Aminen an vinylogre Carbonylverbindungen	609
D.7.4.1.2.	Addition von Wasser, Halogenwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Alkoholen und Thiolen an vinylogre Carbonylverbindungen	611
D.7.4.1.3.	Addition von CH-aciden Verbindungen an vinylogre Carbonylverbindungen (Michael-Addition)	613
D.7.4.1.4.	Addition von Säureamiden an vinylogre Carbonylverbindungen	619

D.7.4.1.5. Substitutionsreaktionen an vinylogen Carbonylverbindungen	619
D.7.4.2. Reaktionen vinyloger Elektronendonorverbindungen – Enolate, Enole, Enoether, Enamine	621
D.7.4.2.1. Alkylierung von Carbonylverbindungen	622
D.7.4.2.2. Halogenierung von Carbonylverbindungen	627
D.7.4.2.3. Acylierung und Alkylierung von Enaminen	630
D.7.5. Literaturhinweise	633
D.8. Reaktionen weiterer heteroanaloger Carbonylverbindungen	638
D.8.1. Reduktion von Nitroverbindungen und Nitrosoverbindungen	641
D.8.2. Reaktionen der salpetrigen Säure	645
D.8.2.1. Reaktionen der salpetrigen Säure mit Aminoverbindungen	645
D.8.2.2. Reaktionen der salpetrigen Säure mit Alkoholen (Veresterung)	649
D.8.2.3. Reaktionen der salpetrigen Säure mit CH-aciden Verbindungen	650
D.8.3. Reaktionen der Diazoniumsalze	651
D.8.3.1. Verkochung und Reduktion	651
D.8.3.2. Sandmeyer-Reaktionen	654
D.8.3.3. Azokupplung, Azofarbstoffe	657
D.8.4. Aliphatische Diazoverbindungen	662
D.8.4.1. Darstellung von Diazoalkanen	662
D.8.4.2. Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen	663
D.8.4.2.1. Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen mit Protonensäuren	663
D.8.4.2.2. Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen mit Carbonylverbindungen	665
D.8.5. Reaktionen der Sulfonsäurederivate	667
D.8.6. Literaturhinweise	673
D.9. Umlagerungen	675
D.9.1. [1,2]-Umlagerungen	676
D.9.1.1. Nucleophile [1,2]-Umlagerungen am Kohlenstoffatom	678
D.9.1.1.1. Pinacolon-Umlagerung	678
D.9.1.1.2. Wagner-Meerwein-Umlagerung	681
D.9.1.1.3. Wolff-Umlagerung	682
D.9.1.2. Umlagerungen am Stickstoffatom	684
D.9.1.2.1. Hofmann-Abbau	684
D.9.1.2.2. Curtius-Abbau	686
D.9.1.2.3. Schmidt-Reaktion	687
D.9.1.2.4. Beckmann-Umlagerung	689
D.9.1.3. Umlagerungen am Sauerstoffatom	690
D.9.2. [3,3]-Umlagerungen	693
D.9.3. Literaturhinweise	697

E Identifizierung organischer Substanzen

E.1. Vorproben und Prüfung auf funktionelle Gruppen	699
E.1.1. Vorproben	700
E.1.1.1. Äußere Erscheinung der Substanz	700
E.1.1.2. Bestimmung physikalischer Konstanten	701
E.1.1.3. Brenn- und Glühprobe	701
E.1.1.4. Nachweis der Elemente	701
E.1.1.5. Bestimmung der Löslichkeit	703
E.1.2. Prüfung auf funktionelle Gruppen	704
E.1.2.1. Hinweise auf ungesättigte Verbindungen	705
E.1.2.1.1. Umsetzung mit Brom	705
E.1.2.1.2. Umsetzung mit Permanganat	705
E.1.2.2. Hinweise auf Aromaten	706
E.1.2.2.1. Umsetzung mit Salpetersäure	706
E.1.2.2.2. Umsetzung mit Chloroform und Aluminiumchlorid	706
E.1.2.3. Hinweis auf stark reduzierende Substanzen (Umsetzung mit ammoniakalischer Silbersalzlösung)	706
E.1.2.4. Hinweise auf Aldehyde und Ketone	707
E.1.2.4.1. Umsetzung mit Dinitrophenylhydrazin	707
E.1.2.4.2. Umsetzung mit Fehlingscher Lösung	707
E.1.2.4.3. Umsetzung mit fuchsinschweifliger Säure (Schiffssches Reagens)	707
E.1.2.5. Hinweise auf Alkohole, Phenole, Enole	707
E.1.2.5.1. Umsetzung mit Cerammoniumnitrat-Reagens . .	707
E.1.2.5.2. Umsetzung mit Eisen(III)-chlorid	708
E.1.2.5.3. Umsetzung mit Kupfer(II)-Salzen	708
E.1.2.5.4. Umsetzung mit Zinkchlorid/Salzsäure (Lukas-Reagens)	708
E.1.2.5.5. Umsetzung mit Deniges-Reagens	709
E.1.2.6. Iodoformprobe (Umsetzung mit Natriumhypoid) . .	709
E.1.2.7. Hinweise auf alkalisch hydrolysierbare Verbindungen . .	709
E.1.2.7.1. Umsetzung mit wässriger Natronlauge (Rojahn-Probe)	709
E.1.2.7.2. Umsetzung mit Hydroxylamin (Hydroxamsäuretest) .	710
E.1.2.7.3. Umsetzung mit konzentrierter Kalilauge . . .	710
E.1.2.8. Hinweise auf Amine	710
E.1.2.8.1. Umsetzung mit Chloroform (Isocyanidprobe) . .	710
E.1.2.8.2. Umsetzung mit salpetriger Säure	711
E.1.2.8.3. Umsetzung mit Ninhydrin	711
E.1.2.9. Hinweise auf Nitro- und Nitrosoverbindungen . . .	711
E.1.2.9.1. Umsetzung mit Zink und Ammoniumchlorid . .	711
E.1.2.9.2. Umsetzung der aci-Form mit Eisen(III)-chlorid .	711
E.1.2.9.3. Umsetzung der aci-Form mit salpetriger Säure .	712
E.1.2.10. Hinweis auf hydrolysierbares Halogen	712
E.1.2.11. Hinweise auf Thiole und Thiophenole	712
E.1.2.11.1. Umsetzung mit Schwermetallsalzen	712
E.1.2.11.2. Umsetzung mit salpetriger Säure	712
E.1.2.11.3. Umsetzung mit Dinatriumpentacyanonitrosylferrat(III) (Nitroprussidnatrium)	713

E.2. Derivate und Spektren	713
E.2.1. Identifizierung von Aminoverbindungen	714
E.2.1.1. Primäre und secundäre Amine	714
E.2.1.1.1. Darstellung der Benzamide	714
E.2.1.1.2. Darstellung der Benzen- und Toluensulfonamide und Hinsberg-Trennung	714
E.2.1.1.3. Darstellung der Pikrate	714
E.2.1.1.4. Darstellung der Phenylthioharnstoffe	714
E.2.1.1.5. Äquivalentmassebestimmung	714
E.2.1.2. Tertiäre Amine	718
E.2.1.2.1. Darstellung der Pikrate	718
E.2.1.2.2. Darstellung der Methiodide und Methotosylate	718
E.2.1.2.3. Äquivalentmassebestimmung	718
E.2.1.3. Aminosäuren	719
E.2.1.3.1. Darstellung der Benzamide	719
E.2.1.3.2. Darstellung der Phenylharnstoffe	719
E.2.1.3.3. Papierchromatographie	720
E.2.2. Identifizierung von Carbonylverbindungen	721
E.2.2.1. Aldehyde und Ketone	721
E.2.2.1.1. Darstellung der Phenylhydrazone	721
E.2.2.1.2. Darstellung der Semicarbazone	721
E.2.2.1.3. Darstellung des Dimedonderivats	721
E.2.2.1.4. Äquivalentmassebestimmung durch Oximtitration	721
E.2.2.2. Chinone	725
E.2.2.2.1. Darstellung der Semicarbazone	725
E.2.2.2.2. Darstellung der Hydrochinondiacetate	725
E.2.2.3. Monosaccharide	726
E.2.2.3.1. Darstellung der Osazone	726
E.2.2.4. Acetale	728
E.2.2.5. Carbonsäuren	728
E.2.2.5.1. Darstellung der <i>p</i> -Brom- und <i>p</i> -Phenylphenacylester	728
E.2.2.5.2. Darstellung der Carbonsäureamide	728
E.2.2.5.3. Darstellung der Carbonsäure-N-benzyl-amide	729
E.2.2.5.4. Darstellung der Carbonsäureanilide	729
E.2.2.5.5. Äquivalentmassebestimmung	729
E.2.2.6. Carbonsäureamide und Nitrile	732
E.2.2.6.1. Darstellung der Carbonsäuren	732
E.2.2.6.2. Darstellung der Amine (Bouveault-Blanc-Reduktion)	732
E.2.2.7. Carbonsäureester	732
E.2.2.7.1. Darstellung der Carbonsäuren und Alkohole	732
E.2.2.7.2. Darstellung der 3,5-Dinitro-benzoësäureester	733
E.2.2.7.3. Darstellung der Carbonsäureamide	733
E.2.3. Identifizierung von Ethern	734
E.2.3.1. Etherspaltung mit Iodwasserstoff- bzw. Bromwasserstoffsäure	734
E.2.3.2. Etherspaltung mit Zinkchlorid/3,5-Dinitro-benzoylchlorid	734
E.2.4. Identifizierung von Halogenverbindungen	734
E.2.4.1. Darstellung der Carbonsäureanilide	735
E.2.4.2. Darstellung der S-Alkyl-thiouroniumpikrate	735

E.2.5.	Identifizierung von Hydroxyverbindungen	737
E.2.5.1.	Primäre und secundäre Alkohole	737
E.2.5.1.1.	Darstellung der Nitrobenzoësäureester	737
E.2.5.1.2.	Darstellung der Halbester der 3-Nitrophthalsäure	737
E.2.5.1.3.	Darstellung der Urethane	737
E.2.5.2.	Tertiäre Alkohole	738
E.2.5.2.1.	Darstellung der <i>S</i> -Alkyl-thiouroniumpikrate	738
E.2.5.2.2.	Äquivalentmassebestimmung	738
„ E.2.5.3.	Phenole	740
E.2.5.3.1.	Darstellung der Benzoate	740
E.2.5.3.2.	Darstellung der Urethane	740
E.2.5.3.3.	Darstellung der Bromphenole	740
E.2.5.3.4.	Darstellung der Aryloxyessigsäuren	740
E.2.6.	Identifizierung von Kohlenwasserstoffen	742
E.2.6.1.	Alkane und Cycloalkane	742
E.2.6.2.	Aromatische Kohlenwasserstoffe	743
E.2.6.2.1.	Darstellung der Sulfonamide	743
E.2.6.2.2.	Darstellung der <i>o</i> -Aroyl-benzoësäuren	743
E.2.6.2.3.	Darstellung der Nitroderivate	743
E.2.6.2.4.	Darstellung der Pikrinsäureaddukte	743
E.2.6.2.5.	Oxidation mit Permanganat oder Chromsäure	743
E.2.6.3.	Alkene und Alkine	744
E.2.6.3.1.	Überführung in die Carbonylverbindungen	745
E.2.6.3.2.	Hydratation von Acetylenderivaten	745
E.2.7.	Identifizierung von Nitro- und Nitrosoverbindungen	745
E.2.7.1.	Darstellung der Amine mit Zinn/Salzsäure	746
E.2.7.2.	Darstellung der Amine mit Hydrazinhydrat/Raney-Nickel	746
E.2.8.	Identifizierung von Sulfanylverbindungen	746
E.2.8.1.	Darstellung der 3,5-Dinitro-thiobenzoate	746
E.2.8.2.	Darstellung der 2,5-Dinitro-phenylsulfide und deren Oxidation zu Sulfonen	746
E.2.8.3.	Äquivalentmassebestimmung	746
E.2.9.	Identifizierung von Sulfonsäuren	747
E.2.9.1.	Darstellung der <i>S</i> -Benzyl-thiouroniumsulfonate	747
E.2.9.2.	Darstellung der Sulfonamide	747
E.2.9.3.	Äquivalentmassebestimmung	748
E.3.	Trennung von Gemischen	748
E.4.	Aufgaben zur Identifizierung und Trennung organisch-chemischer Verbindungen	749

F Eigenschaften, Reinigung und Darstellung wichtiger Reagenzien, Lösungsmittel und Hilfsstoffe (Reagenzienanhang)	751
Literaturhinweise	774
G Eigenschaften gefährlicher Stoffe (Gefahrstoffanhang)	775
G.1. Gefahrenpiktogramme, Gefahren- und Sicherheitshinweise und Angaben zur Toxizität gefährlicher Stoffe	778
G.2. Wortlaut der H- und P-Sätze	794
G.2.1. H-Sätze des EU-GHS-Systems	794
G.2.2. Die P-Sätze des EU-GHS-Systems	799
Literaturhinweise	805
Register	807
Tabelle: IR-, UV-, NMR- und MS-spektroskopische Daten wichtiger Strukturelemente organischer Verbindungen	886
Maßnahmen zur Ersten Hilfe im Labor: vorderer innerer Buchdeckel	