

Inhaltsverzeichnis

Leitfaden für den Benutzer XI

Über die Autoren XVII

Vorwort des Übersetzungsherausgebers zur sechsten deutschen Auflage XIX

Aus Vorworten zu vorhergehenden Auflagen XXI

Danksagung der Autoren XXV

Kapitel 1 Struktur und Bindung organischer Moleküle 1

- 1.1 Das Gebiet der organischen Chemie:
Ein Überblick 2
- 1.2 Coulomb-Kräfte: Eine vereinfachte
Betrachtung der Bindung 6
- 1.3 Ionische und kovalente Bindungen:
Die Oktettregel 8
- 1.4 Elektronenpunktdarstellung von Bindungen:
Lewis-Formeln 15
- 1.5 Resonanzformeln 20
- 1.6 Atomorbitale: Eine quantenmechanische
Beschreibung der Elektronenhülle um den
Atomkern 27
- 1.7 Molekülorbitale und kovalente Bindung 34
- 1.8 Hybridorbitale: Bindungen in komplizierten
Molekülen 37
- 1.9 Strukturen und Formeln organischer
Moleküle 44

Kapitel 2 Struktur und Reaktivität 61

- 2.1 Kinetik und Thermodynamik einfacher
chemischer Reaktionen 61
- 2.2 Gebogene Pfeile: Elektronenverschiebung
zur Beschreibung chemischer Reaktionen 70
- 2.3 Säuren und Basen 74
- 2.4 Funktionelle Gruppen: Zentren der Reaktivität 86
- 2.5 Unverzweigte und verzweigte Alkane 89
- 2.6 Die Nomenklatur der Alkane 91
- 2.7 Struktur und physikalische Eigenschaften
der Alkane 98
- 2.8 Rotation um Einfachbindungen:
Konformationen 102
- 2.9 Rotation in substituierten Ethanen 106

Kapitel 3 Die Reaktionen der Alkane 121

- 3.1 Die Stärke der Bindungen in Alkanen:
Radikale 122
- 3.2 Struktur von Alkyrradikalen:
Hyperkonjugation 126
- 3.3 Die Umwandlung von Erdöl: Pyrolyse 128
- 3.4 Die Chlorierung von Methan:
Der Radikalkettenmechanismus 131
- 3.5 Andere radikalische Halogenierungen
von Methan 139
- 3.6 Schlüssel zum Erfolg: Anwenden
des „bekannten“ Mechanismus als Modell
für das „Unbekannte“ 142
- 3.7 Die Chlorierung höherer Alkane:
Relative Reaktivität und Selektivität 143
- 3.8 Die Selektivität der radikalischen
Halogenierung mit Fluor und Brom 147
- 3.9 Synthetische Bedeutung der radikalischen
Halogenierung 149
- 3.10 Synthetische Chlorverbindungen
und die stratosphärische Ozonschicht 152
- 3.11 Verbrennung und die relativen Stabilitäten
der Alkane 155

Kapitel 4 Cycloalkane 167

- 4.1 Namen und physikalische Eigenschaften
der Cycloalkane 167
- 4.2 Ringspannung und die Struktur der
Cycloalkane 171
- 4.3 Cyclohexan, ein spannungsfreies Cycloalkan 177
- 4.4 Substituierte Cyclohexane 183
- 4.5 Höhere Cycloalkane 189
- 4.6 Polycyclische Alkane 189
- 4.7 Carbocyclische Naturstoffe 192

Kapitel 5 Stereoisomere 211

- 5.1 Chirale Moleküle 213
- 5.2 Optische Aktivität 216
- 5.3 Absolute Konfiguration: Die R-S-Sequenzregeln 221
- 5.4 Fischer-Projektionen 226
- 5.5 Moleküle mit mehreren Chiralitätszentren:
Diastereomere 230
- 5.6 *meso*-Verbindungen 235
- 5.7 Stereochemie in chemischen Reaktionen 237
- 5.8 Racematspaltung: Trennung von Enantiomeren 247

Kapitel 6 Eigenschaften und Reaktionen der Halogenalkane 263	8.6 Metallorganische Verbindungen: Reagenzien mit nucleophilen Kohlenstoffatomen in der Synthese von Alkoholen 366
6.1 Physikalische Eigenschaften der Halogenalkane 263	8.7 Metallorganische Reagenzien in der Alkoholsynthese 370
6.2 Nucleophile Substitution 266	8.8 Wege zum Ziel: Eine Einführung in die Synthesestrategie 372
6.3 Reaktionsmechanismen mit polaren Gruppen: Verschieben von Elektronenpaaren 270	
6.4 Eine genauere Betrachtung des Mechanismus der nucleophilen Substitution: Die Kinetik 272	
6.5 Vorderseiten- oder Rückseitenangriff? Die Stereochemie der S_N2 -Reaktion 276	
6.6 Die Folgen der Inversion bei S_N2 -Reaktionen 279	
6.7 Struktur und S_N2 -Reaktivität: Die Abgangsgruppe 282	
6.8 Struktur und S_N2 -Reaktivität: Das Nucleophil 284	
6.9 Schlüssel zum Erfolg: Unter mehreren mechanistischen Wegen wählen 291	
6.10 Struktur und S_N2 -Reaktivität: Das Substrat 294	
6.11 Die S_N2 -Reaktion im Überblick 298	
Kapitel 7 Weitere Reaktionen der Halogenalkane 307	
7.1 Solvolyse tertiärer und sekundärer Halogenalkane 307	9.1 Reaktionen von Alkoholen mit Basen: Die Darstellung von Alkoxiden 400
7.2 Unimolekulare nucleophile Substitution 308	9.2 Reaktionen von Alkoholen mit starken Säuren: Alkyloxonium-Ionen in Substitutions- und Eliminierungsreaktionen von Alkoholen 401
7.3 Stereochemische Konsequenzen der S_N1 -Reaktion 312	9.3 Umlagerungen von Carbenium-Ionen 405
7.4 Einflüsse des Lösungsmittels, der Abgangsgruppe und des Nucleophils auf die unimolekulare Substitution 314	9.4 Bildung von Estern und Halogenalkanen aus Alkoholen 413
7.5 Der Einfluss der Alkylgruppen auf die S_N1 -Reaktion: Die Stabilität von Carbenium-Ionen 317	9.5 Nomenklatur und physikalische Eigenschaften der Ether 418
7.6 Unimolekulare Eliminierung: E1 321	9.6 Die Williamson-Ethersynthese 422
7.7 Bimolekulare Eliminierung: E2 325	9.7 Ether aus Alkoholen und Mineralsäuren 428
7.8 Konkurrenz zwischen Substitution und Eliminierung – die Struktur bestimmt die Reaktionsweise 330	9.8 Reaktionen der Ether 430
7.9 Zusammenfassung der Reaktivität von Halogenalkanen 333	9.9 Reaktionen von Oxacyclopropanen 434
Kapitel 8 Die Hydroxygruppe: Alkohole 347	9.10 Schwefel-Analoga der Alkohole und Ether 439
8.1 Nomenklatur der Alkohole 347	9.11 Physiologische Eigenschaften und Verwendungszwecke einiger Alkohole und Ether 444
8.2 Struktur und physikalische Eigenschaften der Alkohole 349	
8.3 Alkohole als Säuren und Basen 352	
8.4 Alkoholsynthese durch nucleophile Substitution 356	
8.5 Synthese von Alkoholen: Die Oxidations-Reduktions-Beziehung zwischen Alkoholen und Carbonylverbindungen 357	
Kapitel 9 Weitere Reaktionen der Alkohole und die Chemie der Ether 399	
9.1 Reaktionen von Alkoholen mit Basen: Die Darstellung von Alkoxiden 400	
9.2 Reaktionen von Alkoholen mit starken Säuren: Alkyloxonium-Ionen in Substitutions- und Eliminierungsreaktionen von Alkoholen 401	
9.3 Umlagerungen von Carbenium-Ionen 405	
9.4 Bildung von Estern und Halogenalkanen aus Alkoholen 413	
9.5 Nomenklatur und physikalische Eigenschaften der Ether 418	
9.6 Die Williamson-Ethersynthese 422	
9.7 Ether aus Alkoholen und Mineralsäuren 428	
9.8 Reaktionen der Ether 430	
9.9 Reaktionen von Oxacyclopropanen 434	
9.10 Schwefel-Analoga der Alkohole und Ether 439	
9.11 Physiologische Eigenschaften und Verwendungszwecke einiger Alkohole und Ether 444	
Kapitel 10 NMR-Spektroskopie zur Strukturaufklärung 465	
10.1 Physikalische Messmethoden und chemische Nachweise 465	
10.2 Was ist Spektroskopie? 466	
10.3 Protonen-Kernresonanz (1H -NMR) 469	
10.4 Nutzung von NMR-Spektren zur Analyse der Konstitution von Molekülen: Die chemische Verschiebung von Protonen 474	
10.5 Chemisch äquivalente Wasserstoffatome haben dieselbe chemische Verschiebung 481	
10.6 Integration von NMR-Signalen 485	
10.7 Spin-Spin-Kopplung: Der Einfluss nicht äquivalenter benachbarter Wasserstoffatome 489	
10.8 Kompliziertere Spin-Spin-Kopplungen 498	
10.9 ^{13}C -NMR-Spektroskopie 505	
Kapitel 11 Alkene: Infrarot-Spektroskopie und Massenspektrometrie 531	
11.1 Die Nomenklatur der Alkene 532	
11.2 Struktur und Bindung in Ethen: Die π -Bindung 538	
11.3 Physikalische Eigenschaften der Alkene 541	
11.4 NMR-Spektroskopie von Alkenen 542	
11.5 Katalytische Hydrierung von Alkenen: Die relative Stabilität von Doppelbindungen 549	

11.6 Darstellung von Alkenen aus Halogenalkanen und Alkylsulfonaten: Anwendung bimolekularer Eliminierungen 552	13.5 Darstellung von Alkinen aus Alkinyl-Anionen 676
11.7 Darstellung von Alkenen durch Dehydratisierung von Alkoholen 558	13.6 Reduktion der Alkine: Die relative Reaktivität der beiden π -Bindungen 678
11.8 Infrarot-Spektroskopie 560	13.7 Elektrophile Additionsreaktionen der Alkine 682
11.9 Bestimmung der molaren Masse organischer Verbindungen: Massenspektrometrie 565	13.8 Anti-Markovnikov-Additionen an Dreifachbindungen 687
11.10 Die Fragmentierungsmuster organischer Moleküle 570	13.9 Die Chemie der Alkenylhalogenide 688
11.11 Der Grad der Ungesättigung: Eine weitere Hilfe zur Identifizierung von Verbindungen 575	13.10 Ethin als industrielles Ausgangsmaterial 690
Kapitel 12 Die Reaktionen der Alkene 593	13.11 Alkine in der Natur und in der Medizin 694
12.1 Warum Additionsreaktionen stattfinden können: Thermodynamische Aspekte 593	Kapitel 14 Delokalisierte π-Systeme und ihre Untersuchung durch UV-VIS-Spektroskopie 711
12.2 Die katalytische Hydrierung 595	14.1 Überlappung von drei benachbarten p -Orbitalen: Elektronendelokalisation im Allylsystem (2-Propenyl-System) 712
12.3 Der basische und nucleophile Charakter der π -Bindung: Elektrophile Addition von Halogenwasserstoffen 599	14.2 Radikalische Halogenierung in Allylstellung 715
12.4 Alkoholsynthese durch elektrophile Hydratisierung: Thermodynamische Reaktionskontrolle 605	14.3 Nucleophile Substitution an Allylhalogeniden: S_N1 und S_N2 717
12.5 Elektrophile Addition von Halogenen an Alkene 608	14.4 Allylmetall-Reagenzien: Nützliche C_3 -Nucleophile 720
12.6 Die Verallgemeinerung der elektrophilen Addition 611	14.5 Zwei benachbarte Doppelbindungen: Konjugierte Diene 721
12.7 Oxymercurierung-Demerkurierung: Eine spezielle elektrophile Addition 615	14.6 Elektrophiler Angriff auf konjugierte Diene: Kinetische und thermodynamische Reaktionskontrolle 725
12.8 Hydroborierung-Oxidation: Eine stereospezifische Anti-Markovnikov-Hydratisierung 619	14.7 Delokalisation über mehr als zwei π -Bindungen: Ausgedehnte Konjugation und Benzol 732
12.9 Diazomethan, Carbene und Cyclopropan-Synthesen 623	14.8 Eine besondere Reaktion konjugierter Diene: Die Diels-Alder-Cycloaddition 734
12.10 Synthese von Oxacyclopropanen (Epoxiden): Die Epoxidierung mit Peroxycarbonsäuren 625	14.9 Elektrocyclische Reaktionen 746
12.11 Vicinale <i>syn</i> -Dihydroxylierung mit Osmiumtetroxid 628	14.10 Polymerisation konjugierter Diene: Kautschuk 752
12.12 Oxidative Spaltung: Ozonolyse 629	14.11 Elektronenspektren: Spektroskopie im ultravioletten und im sichtbaren Bereich 756
12.13 Addition von Radikalen: Bildung von Anti-Markovnikov-Produkten 633	Kapitel 15 Benzol und Aromatizität 781
12.14 Dimerisierung, Oligomerisierung und Polymerisation von Alkenen 636	15.1 Die Benennung von Benzolderivaten 783
12.15 Synthese von Polymeren 638	15.2 Struktur und Resonanzenergie von Benzol: Ein erster Blick auf die Aromatizität 786
12.16 Ethen: Ein wichtiger industrieller Rohstoff 641	15.3 π -Molekülorbitale des Benzols 788
12.17 Alkene in der Natur: Insekten-Pheromone 644	15.4 Die spektroskopischen Eigenschaften des Benzolringes 791
Kapitel 13 Alkine 663	15.5 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe 800
13.1 Die Nomenklatur der Alkine 664	15.6 Andere cyclische Polyene: Die Hückel-Regel 803
13.2 Eigenschaften und Bindung der Alkine 665	15.7 Die Hückel-Regel und geladene Moleküle 809
13.3 Spektroskopie der Alkine 669	15.8 Synthese von Benzolderivaten: Elektrophile aromatische Substitution 812
13.4 Darstellung von Alkinen durch doppelte Eliminierung 674	15.9 Die Halogenierung von Benzol erfordert einen Katalysator 814
	15.10 Nitrierung und Sulfonierung von Benzol 816
	15.11 Die Friedel-Crafts-Alkylierung 820
	15.12 Grenzen der Friedel-Crafts-Alkylierung 824
	15.13 Friedel-Crafts-Acylierung 827

Kapitel 16 Elektrophiler Angriff auf Benzolderivate	845	18.11 Konjugierte Additionen von Enolat-Ionen: Die Michael-Addition und die Robinson-Anellierung 993
16.1 Aktivierung und Desaktivierung des Benzolrings durch Substituenten	846	
16.2 Dirigierender induktiver Effekt von Alkylgruppen 849		
16.3 Dirigierende Wirkung von Substituenten in Konjugation zum Benzolring 854		
16.4 Elektrophiler Angriff auf disubstituierte Benzole 862		
16.5 Synthesestrategien für substituierte Benzole 866		
16.6 Reaktivität mehrkerniger benzoider Kohlenwasserstoffe 874		
16.7 Mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe und Krebs 877		
Kapitel 17 Aldehyde und Ketone 895		
17.1 Nomenklatur der Aldehyde und Ketone 896		
17.2 Die Struktur der Carbonylgruppe 899		
17.3 Spektroskopische Eigenschaften von Aldehyden und Ketonen 900		
17.4 Die Darstellung von Aldehyden und Ketonen 907		
17.5 Die Reaktivität der Carbonylgruppe: Additionsmechanismen 909		
17.6 Die Addition von Wasser zu Hydraten 912		
17.7 Die Addition von Alkoholen unter Bildung von Halbacetalen und Acetalen 915		
17.8 Acetale als Schutzgruppen 918		
17.9 Nucleophile Addition von Ammoniak und seinen Derivaten 923		
17.10 Desoxygenierung der Carbonylgruppe 930		
17.11 Die Addition von Cyanwasserstoff zu Cyanhydrinen 932		
17.12 Addition von Phosphor-Yliden: Die Wittig-Reaktion 933		
17.13 Oxidation mit Peroxycarbonsäuren: Die Baeyer-Villiger-Oxidation 937		
17.14 Oxidative chemische Nachweise für Aldehyde 938		
Kapitel 18 Enole, Enolate und die Aldolkondensation 957		
18.1 Die Acidität von Aldehyden und Ketonen: Enolat-Ionen 958		
18.2 Keto-Enol-Gleichgewichte 962		
18.3 Halogenierung von Aldehyden und Ketonen 967		
18.4 Die Alkylierung von Aldehyden und Ketonen 969		
18.5 Angriff von Enolaten auf Carbonylgruppen: Aldolkondensation 972		
18.6 Die gekreuzte Aldolkondensation 977		
18.7 Konkurrierende Reaktionsweisen und die intramolekulare Aldolkondensation 980		
18.8 Eigenschaften α,β -ungesättigter Aldehyde und Ketone 983		
18.9 Konjugierte Additionen an α,β -ungesättigte Aldehyde und Ketone 987		
18.10 1,2- und 1,4-Additionen metallorganischer Reagenzien 990		
Kapitel 19 Carbonsäuren 1015		
19.1 Die Nomenklatur der Carbonsäuren 1015		
19.2 Struktur und physikalische Eigenschaften der Carbonsäuren 1018		
19.3 Spektroskopie und Massenspektrometrie von Carbonsäuren 1019		
19.4 Acidität und Basizität von Carbonsäuren 1024		
19.5 Die Synthese von Carbonsäuren in der Industrie 1027		
19.6 Methoden zur Bildung der Carboxygruppe 1028		
19.7 Substitution am Carboxy-Kohlenstoffatom: Der Additions-Eliminierungs-Mechanismus 1032		
19.8 Carbonsäurederivate: Acylhalogenide und Anhydride 1036		
19.9 Carbonsäurederivate: Ester 1040		
19.10 Carbonsäurederivate: Amide 1045		
19.11 Reduktion von Carbonsäuren mit Lithiumaluminiumhydrid 1047		
19.12 Bromierung in Nachbarstellung zur Carboxygruppe: Die Hell-Volhard- Zelinsky-Reaktion 1048		
19.13 Die biologische Aktivität von Carbonsäuren 1051		
Kapitel 20 Carbonsäurederivate 1079		
20.1 Relative Reaktivitäten, Strukturen und Spektren der Carbonsäurederivate 1079		
20.2 Die Chemie der Acylhalogenide 1085		
20.3 Die Chemie der Carbonsäureanhydride 1089		
20.4 Die Chemie der Ester 1092		
20.5 Ester in der Natur: Wachse, Fette, Öle und Lipide 1100		
20.6 Amide: Die am wenigsten reaktiven Carbonsäurederivate 1103		
20.7 Amidate und ihre Halogenierung: Die Hofmann-Umlagerung 1109		
20.8 Eine besondere Klasse von Carbonsäurederivaten: Nitrile 1112		
Kapitel 21 Amine und ihre Derivate 1135		
21.1 Nomenklatur der Amine 1135		
21.2 Strukturelle und physikalische Eigenschaften der Amine 1139		
21.3 Spektroskopie der Aminogruppe 1142		
21.4 Acidität und Basizität von Aminen 1146		
21.5 Synthese von Aminen durch Alkylierung 1150		
21.6 Synthese von Aminen durch reduktive Aminierung 1154		
21.7 Synthese von Aminen aus Carbonsäureamiden 1158		
21.8 Reaktionen quartärer Ammonium-Salze: Hofmann-Eliminierung 1158		
21.9 Mannich-Reaktion: Die Alkylierung von Enolen durch Iminium-Ionen 1160		
21.10 Nitrosierung von Aminen 1163		

Kapitel 22 Chemie der Substituenten am Benzolring 1187	Kapitel 25 Heterocyclen 1353
22.1 Reaktivität des Phenylmethyl-(Benzyl-)Kohlenstoffatoms: Resonanzstabilisierung der Benzylgruppe 1187	25.1 Die Nomenklatur der Heterocyclen 1356
22.2 Oxidationen und Reduktionen substituierter Benzole 1193	25.2 Nicht aromatische Heterocyclen 1358
22.3 Namen und Eigenschaften der Phenole 1198	25.3 Strukturen und Eigenschaften aromatischer Heterocyclopentadiene 1362
22.4 Darstellung von Phenolen: Nucleophile aromatische Substitution 1202	25.4 Reaktionen der aromatischen Heterocyclopentadiene 1367
22.5 Die Alkoholchemie der Phenole 1214	25.5 Struktur und Darstellung von Pyridin, einem Azabenzol 1372
22.6 Elektrophile Substitution an Phenolen 1217	25.6 Reaktionen des Pyridins 1378
22.7 Eine elektrocyclische Reaktion des Benzolringes: Die Claisen-Umlagerung 1222	25.7 Chinolin und Isochinolin: Die Benzopyridine 1381
22.8 Oxidation von Phenolen: Benzochinone 1225	25.8 Alkaloide: Physiologisch wirksame Heterocyclen in der Natur 1385
22.9 Oxidations-Reduktions-Prozesse in der Natur 1228	
22.10 Arendiazonium-Salze 1233	
22.11 Elektrophile Substitution durch Arendiazonium-Salze: Azokupplung 1237	
Kapitel 23 Esterenolate und die Claisen-Kondensation 1257	Kapitel 26 Aminosäuren, Peptide und Proteine 1405
23.1 β -Dicarbonylverbindungen: Claisen-Kondensationen 1258	26.1 Konstitutionen und Eigenschaften der Aminosäuren 1406
23.2 β -Dicarbonylverbindungen als Zwischenstufen in der Synthese 1268	26.2 Synthese von Aminosäuren: Eine Kombination aus Amin- und Carbonsäurechemie 1413
23.3 Reaktionen von β -Dicarbonyl-Anionen: Die Michael-Addition 1274	26.3 Synthese enantiomerenreiner Aminosäuren 1416
23.4 Acyl-Anion-Äquivalente: Synthese von α -Hydroxyketonen 1277	26.4 Peptide und Proteine: Oligomere und Polymere von Aminosäuren 1419
Kapitel 24 Kohlenhydrate 1297	26.5 Bestimmung der Primärstruktur von Polypeptiden: Sequenzanalyse 1428
24.1 Die Namen und Formeln der Kohlenhydrate 1297	26.6 Synthese von Polypeptiden: Eine Herausforderung für die Schutzgruppenchemie 1435
24.2 Konformationen und cyclische Formen von Zuckern 1302	26.7 Die Merrifield-Festphasen-Peptid-Synthese 1439
24.3 Anomere einfacher Zucker: Mutarotation der Glucose 1308	26.8 Polypeptide in der Natur: Sauerstofftransport durch die Proteine Myoglobin und Hämoglobin 1441
24.4 Polyfunktionelle Chemie der Zucker: Oxidation zu Carbonsäuren 1310	26.9 Die Biosynthese der Proteine: Nucleinsäuren 1443
24.5 Oxidative Spaltung von Zuckern 1312	26.10 Protein-Synthese über die RNA 1450
24.6 Reduktion von Monosacchariden zu Alditolen 1314	26.11 DNA-Sequenzierung und -Synthese: Ecksteine der Gentechnologie 1452
24.7 Kondensationsreaktionen von Carbonylgruppen mit Aminderivaten 1315	
24.8 Bildung von Estern und Ethern: Glycoside 1316	
24.9 Schrittweiser Auf- und Abbau von Zuckern 1320	
24.10 Relative Konfiguration der Aldosen: Eine Übung zur Strukturbestimmung 1324	
24.11 Komplexe Zucker in der Natur: Disaccharide 1327	
24.12 Polysaccharide und andere Zucker in der Natur 1332	
	Glossar 1479
	Lösungen zu den Übungen 1489
	Stichwortverzeichnis 1577