

Inhalt

Reaktionen in der Organischen Chemie 1

1. Alkane und Cycloalkane 3
 - 1.1. Alkane 3
 - 1.1.1. Allgemeine Charakteristik 3
 - 1.1.2. Die Halogenierung der Alkane 4
 - 1.2. Cycloalkane 9
 - 1.2.1. Die Ringöffnung von Cyclopropanderivaten 9
 - 1.2.2. Die Aromatisierung von Cyclohexanderivaten 11
2. Alkene, Alkadiene und Alkine 13
 - 2.1. Allgemeine Charakteristik der Alkene 13
 - 2.2. Die elektrophile Addition an Alkene 14
 - 2.2.1. Die Addition von Brom an Alkene 14
 - 2.2.2. Die Addition von Halogenwasserstoffen an Alkene 17
 - 2.2.3. Die Addition anderer unsymmetrischer Reagenzien 20
 - 2.2.4. Die Addition von HOCl und HOBr 20
 - 2.2.5. Die Addition von Wasser (Hydratisierung) 21
 - 2.2.6. Die Addition von Ameisensäure 22
 - 2.2.7. Die Addition von Boran (Hydroborierung) 23
 - 2.2.8. Die Addition von Carbonium-Ionen 25
 - 2.2.9. Die Addition von Carbenen 25
 - 2.3. Radikaladditionen an Alkene 26
 - 2.3.1. Die durch Radikale katalysierte Addition von Bromwasserstoff 26
 - 2.4. Die Oxidation von Alkenen 28
 - 2.4.1. Die Reaktion mit Ozon 28
 - 2.4.2. Die Reaktion mit Permanganat und Osmiumtetroxid 29
 - 2.4.3. Die Reaktion mit Persäuren 30
 - 2.5. Die Hydrierung der Alkene 31
 - 2.6. Die Polymerisation von Alkenen 32
 - 2.7. Die nucleophile Addition an Alkene 32
 - 2.8. Reaktionen am α -Kohlenstoffatom von Alkenen 33
 - 2.8.1. Die Allylhalogenierung 33
 - 2.9. Alkadiene 34
 - 2.9.1. 1,4-Addition an 1,3-Alkadiene 35
 - 2.9.2. 1,4-Cycloaddition (Diels-Alder-Synthese) 35
 - 2.10. Alkine 36
 - 2.10.1. Additionsreaktionen an Alkine 37
 - 2.10.2. Alkine als schwache Säuren 38

- 3. Arene 41**
 - 3.1. Die elektrophile aromatische Substitution 41
 - 3.1.1. Die Halogenierung 41
 - 3.1.2. Die Nitrierung 44
 - 3.1.3. Die Sulfonierung 44
 - 3.1.4. Alkylierung und Acylierung – Die Friedel-Crafts-Reaktion 45
 - 3.1.5. Reaktionen vom Friedel-Crafts-Typ – Die Chlor-methylierung und die Formylierung 47
 - 3.1.6. Wasserstoffaustausch 48
 - 3.1.7. Die Orientierung bei der Substitution monosubstituierter Benzolderivate 48
 - 3.1.8. Synthetische Aspekte der Orientierungsregeln 53
 - 3.2. Alkylbenzole – Substitution in der Seitenkette 55
 - 3.2.1. Die Seitenkettenhalogenierung 55
 - 3.2.2. Die Oxidation von Alkylbenzolen 56
 - 3.3. Die Umwandlung von Substituenten am Benzolring in andere – Die nucleophile aromatische Substitution 57
 - 3.3.1. Die Reduktion von Nitroverbindungen 58
 - 3.3.2. Die Bildung von Diazoniumsalzen 58
 - 3.3.3. Die nucleophile aromatische Substitution 59
 - 3.3.4. Nucleophile Reaktionen mit Diazoniumsalzen 60
 - 3.3.5. Andere nucleophile aromatische Substitutionsreaktionen 61
 - 3.3.6. Die nucleophile aromatische Substitution über Dehydrobenzol 62
 - 3.4. Additionsreaktionen am Benzolring 64
 - 3.4.1. Die Addition von Chlor 64
 - 3.4.2. Die Hydrierung 64
 - 3.5. Kondensierte Arene 64
 - 3.5.1. Naphthalin 65
 - 3.5.2. Phenanthren 65
 - 3.5.3. Anthracen 67
- 4. Alkohole, Phenole und Äther 69**
 - 4.1. Alkohole und Phenole 69
 - 4.1.1. Säure-Base-Eigenschaften der Alkohole und Phenole 69
 - 4.1.2. Nucleophile Eigenschaften 71
 - 4.1.3. Alkohole als Substrate für den nucleophilen Angriff 73
 - 4.1.4. Die Darstellung von Alkylhalogeniden 73
 - 4.1.5. Die Darstellung von Estern aus Alkoholen und Schwefel-säure – Ätherbildung und Dehydratisierung 77
 - 4.1.6. Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität 80
 - 4.1.7. Zusammenfassung der nucleophilen Reaktionen der Alkohole

- 4.1.8. Phenole als Substrate für den nucleophilen Angriff 81
- 4.1.9. Phenole und Phenolat-Ionen als Substrate für den elektrophilen Angriff 81
- 4.2. Die Oxidation von Alkoholen und Phenolen 82
 - 4.2.1. Alkohole 82
 - 4.2.2. Phenole 84
- 4.3. Verbindungen mit zwei Hydroxylgruppen 85
 - 4.3.1. Diole 85
 - 4.3.2. Zweiwertige Phenole 88
- 4.4. Äther 89
 - 4.4.1. Epoxide 92
- 5. **Halogenverbindungen** 95
 - 5.1. Nucleophile Substitutionsreaktionen 95
 - 5.1.1. Die S_N1 -Reaktion 96
 - 5.1.2. Die S_N2 -Reaktion 96
 - 5.1.3. Solvolysen 97
 - 5.1.4. Die Stereochemie nucleophiler Substitutionsreaktionen 98
 - 5.1.5. Der Einfluß struktureller Faktoren auf den Mechanismus nucleophiler Substitutionsreaktionen 99
 - 5.1.6. Der Einfluß der austretenden Gruppe 102
 - 5.1.7. Der Einfluß des Nucleophils 104
 - 5.1.8. Der Einfluß des Lösungsmittels 105
 - 5.2. Eliminierungsreaktionen 107
 - 5.2.1. Die E2-Eliminierung 107
 - 5.2.2. Die E1-Eliminierung 109
 - 5.2.3. Die Stereochemie der E2-Eliminierung 110
 - 5.2.4. Umlagerungen von Carbonium-Ionen 111
 - 5.2.5. Zusammenfassung 111
 - 5.3. Nucleophile Substitutionsreaktionen der Halogenide 113
 - 5.3.1. Die Reaktion mit Hydrid-Ionen 114
 - 5.3.2. Die Reaktion mit Alkanolat-Ionen 115
 - 5.3.3. Die Reaktion mit Hydroxid-Ionen 116
 - 5.3.4. Die Reaktion mit Acetat-Ionen 116
 - 5.3.5. Die Reaktion mit Jodid-Ionen 117
 - 5.3.6. Die Reaktion mit Ammoniak und Aminen 117
 - 5.3.7. Die Reaktion mit Cyanid-Ionen 118
 - 5.3.8. Die Reaktion mit Carbanionen 119
 - 5.3.9. Die Reaktion mit Hydrogensulfid-Ionen und Thiolat-Ionen 121
 - 5.3.10. Solvolysen 121
 - 5.4. Die Reaktion mit Magnesium – Grignard-Verbindungen 124
 - 5.4.1. Die Reaktion mit Säuren 125

- 5.4.2. Die Reaktion mit Carbonylverbindungen 126
- 5.4.3. Die Addition an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen 126
- 5.4.4. Substitutionsreaktionen 127
- 5.5. Die Reaktion mit Lithium – Organolithiumverbindungen 128
- 5.6. Die Reaktion mit Zink – Organozinkverbindungen 128

- 6. Aldehyde und Ketone 131**
- 6.1. Additionen an Carbonylverbindungen 133
 - 6.1.1. Reaktivität 133
 - 6.1.2. Die Addition von Wasser 135
 - 6.1.3. Die Addition von Alkoholen – Darstellung von Acetalen und Ketalen 135
 - 6.1.4. Die Addition von Thiolen 138
 - 6.1.5. Die Addition von Cyanwasserstoff 139
 - 6.1.6. Die Benzoin-Reaktion 139
 - 6.1.7. Die Addition von Natriumhydrogensulfit 141
 - 6.1.8. Die Addition von Ammoniak 141
 - 6.1.9. Reaktionen mit Verbindungen, die Aminogruppen enthalten – Additions-Eliminierungs-Reaktionen 142
 - 6.1.10. Die Reaktion mit Organometallverbindungen 144
 - 6.1.11. Die Darstellung terminaler Alkene aus Carbonylverbindungen – die Wittig-Reaktion 145
- 6.2. Reaktionen am α -Kohlenstoffatom 146
 - 6.2.1. Das Keto-Enol-Gleichgewicht 146
 - 6.2.2. Die basenkatalysierte Halogenierung von Carbonylverbindungen 147
 - 6.2.3. Die säurekatalysierte Halogenierung 148
 - 6.2.4. Die Aldol-Addition 149
 - 6.2.5. Die Addition von Carbonylverbindungen an aktivierte Doppelbindungen 150
 - 6.2.6. Die Alkylierung von Ketonen 150
- 6.3. Die Reduktion von Aldehyden und Ketonen 151
 - 6.3.1. Die Reduktion zu Alkoholen 151
 - 6.3.2. Die Reduktion zu 1,2-Diolen 153
 - 6.3.3. Die Reduktion von $>C=O$ zu $>CH_2$ 153
- 6.4. Die Oxidation von Carbonylverbindungen 154
- 6.5. Ungesättigte Carbonylverbindungen 156
 - 6.5.1. Ketene 156
 - 6.5.2. α , β -Ungesättigte Carbonylverbindungen 157
- 6.6. Dicarbonylverbindungen 159
 - 6.6.1. 1,2-Dicarbonylverbindungen 159

- 6.6.2. 1,3-Dicarbonylverbindungen 159
- 6.6.3. 1,4-Dicarbonylverbindungen 160

- 7. **Carbonsäuren und Carbonsäurederivate** 161
- 7.1. Die Säure-Base-Eigenschaften der Carbonsäuren 162
- 7.2. Nucleophile Substitutionsreaktionen an Carbonsäuren 164
 - 7.2.1. Die Veresterung 164
 - 7.2.2. Die Reaktion mit Wasserstoffperoxid 166
 - 7.2.3. Die Bildung von Säurechloriden 167
- 7.3. Decarboxylierungsreaktionen 167
 - 7.3.1. Die thermische Decarboxylierung 167
 - 7.3.2. Die elektrochemische Decarboxylierung 168
 - 7.3.3. Weitere oxidative Decarboxylierungsprozesse 169
- 7.4. Reaktionen am α -Kohlenstoffatom von Carbonsäuren 170
 - 7.4.1. Die Halogenierung 170
- 7.5. Die Reduktion der Carbonsäuren 171
- 7.6. Carbonsäurehalogenide 171
 - 7.6.1. Die Reaktion mit Carbonsäuren 172
 - 7.6.2. Die Reaktion mit Carboxylat-Ionen 172
 - 7.6.3. Die Reaktion mit Alkoholen 172
 - 7.6.4. Die Reaktion mit Wasser 173
 - 7.6.5. Die Reaktion mit Ammoniak und Aminen 173
 - 7.6.6. Die Reaktion mit Organometallverbindungen 173
 - 7.6.7. Die Reaktion mit anderen Nucleophilen 174
 - 7.6.8. Die Reduktion der Säurehalogenide 174
 - 7.6.9. Die Bildung von Acylium-Ionen 175
 - 7.6.10. Die Eliminierung von Halogenwasserstoff 175
- 7.7. Carbonsäureanhydride 175
 - 7.7.1. Die Reaktion mit Nucleophilen 175
 - 7.7.2. Reaktionen am α -Kohlenstoffatom 176
- 7.8. Carbonsäureester 176
 - 7.8.1. Die Hydrolyse 177
 - 7.8.2. Der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten – die Hammett-Gleichung 177
 - 7.8.3. Die Umesterung 182
 - 7.8.4. Die Reaktion mit Ammoniak und Aminen 182
 - 7.8.5. Die Reaktion mit Organometallverbindungen 183
 - 7.8.6. Die Reduktion von Estern 183
 - 7.8.7. Reaktionen am α -Kohlenstoffatom 183
 - 7.8.8. Eliminierungen 185
- 7.9. Carbonsäureamide 185
 - 7.9.1. Säure-Base-Eigenschaften 185
 - 7.9.2. Die Hydrolyse 186

- 7.9.3. Die Dehydratisierung – Bildung von Nitrilen 187
- 7.9.4. Die Reduktion der Amide 187
- 7.9.5. Der Hofmann-Abbau 188
- 7.10. Nitrile 183
- 7.10.1. Die Hydrolyse 188
- 7.10.2. Die Reaktion mit Alkoholen 189
- 7.10.3. Die Reaktion mit Grignard-Reagenz 189
- 7.10.4. Die Reduktion 189
- 7.11. Ungesättigte Carbonsäuren 190
- 7.11.1. Die Addition von Bromwasserstoff an α , β -ungesättigte Säuren 190
- 7.11.2. Die Lactonbildung 190
- 7.12. Hydroxysäuren 191
- 7.12.1. Die Bildung von Lactonen 191
- 7.13. Ketosäuren 191
- 7.13.1. α -Ketosäuren 191
- 7.13.2. β -Ketosäuren 192
- 7.13.3. Die Umkehr der Claisen-Reaktion 192
- 7.14. Dicarbonsäuren 192
- 7.14.1. Säure-Base-Eigenschaften 192
- 7.14.2. Das Verhalten beim Erhitzen 193
- 7.15. Derivate der Dicarbonsäuren 196
- 7.15.1. Anhydride 196
- 7.15.2. Imide 197
- 7.15.3. Ester 198
- 7.16. Ringschlußreaktionen 198

- 8. **Organische Stickstoffverbindungen** 203
- 8.1. Amine 204
- 8.1.1. Säure-Base-Eigenschaften 204
- 8.1.2. Die Alkylierung von Aminen 206
- 8.1.3. Die Acylierung von Aminen 206
- 8.1.4. Die Reaktion mit Carbonylverbindungen – reduktive Alkylierung 206
- 8.1.5. Die Reaktion mit Benzolsulfonylchlorid 206
- 8.1.6. Die Reaktion mit salpetriger Säure 207
- 8.1.7. Die Oxidation der Amine 210
- 8.1.8. Die elektrophile Substitution aromatischer Amine 211
- 8.2. Quartäre Ammoniumverbindungen 212
- 8.2.1. Quartäre Ammoniumhydroxide 212
- 8.2.2. Die Eliminierungs- und Substitutionsreaktionen 213
- 8.3. Amide und Nitrile 214
- 8.4. Imine 214

- 8.5. Hydrazine und Hydrazone 214
- 8.6. Hydroxylamine und Oxime 216
- 8.7. Azoverbindungen 217
- 8.8. Azide 218
- 8.9. Nitroverbindungen 218
- 8.9.1. Aliphatische Nitroverbindungen 219
- 8.9.2. Die Reduktion von Nitroverbindungen 220
- 9. Organische Schwefelverbindungen 223**
- 9.1. Thiole 224
- 9.1.1. Säure-Base-Eigenschaften 224
- 9.1.2. Die nucleophilen Eigenschaften der Thiolat-Ionen 225
- 9.1.3. Die Oxidation der Thiole 225
- 9.2. Sulfide und Sulfoniumsalze 225
- 9.2.1. Die Desulfurierung 226
- 9.3. Sulfonsäuren und Sulfonsäurederivate 227
- 9.3.1. Säureeigenschaften 227
- 9.3.2. Die Bildung von Sulfonylchloriden 227
- 9.3.3. Substitutionsreaktionen an aromatischen Sulfonsäuren 227
- 10. Heterocyclische Verbindungen 229**
- 10.1. Heteroaliphatische Verbindungen 229
- 10.2. Heteroäthylenische Verbindungen 230
- 10.3. Heteroaromatische Verbindungen 230
- 10.4. π -Reiche Heteroaromaten 231
- 10.4.1. Aromatische Eigenschaften 231
- 10.4.2. Baseneigenschaften 232
- 10.4.3. Die elektrophile Substitution 233
- 10.4.4. Additionsreaktionen 235
- 10.5. π -Arme Heteroaromaten 235
- 11. Naturstoffe 239**
- 11.1. Die Einteilung der Naturstoffe 239
- 11.2. Kohlenhydrate 240
- 11.2.1. Die Klassifizierung 240
- 11.3. Struktur und Konfiguration der einfachen Zucker – Glucose 241
- 11.4. Die chemischen Eigenschaften der Glucose 250
- 11.4.1. Die Mutarotation 250
- 11.4.2. Die Glykosidbildung 251
- 11.4.3. Die Acetylierung 252
- 11.4.4. Die Methylierung 253
- 11.4.5. Die Einwirkung von Säuren 254
- 11.4.6. Die Einwirkung von Alkali 254

- 11.4.7. Die Oxidation 255
- 11.4.8. Die Reduktion 255
- 11.4.9. Die Osazonbildung 256
- 11.5. Disaccharide 256
- 11.6. Polysaccharide 258
- 11.7. Lipide 260
- 11.8. Aminosäuren, Peptide und Proteine – Allgemeines 262
- 11.9. Aminosäuren 263
 - 11.9.1. Struktur und Konfiguration 263
 - 11.9.2. Säure-Base-Eigenschaften 265
 - 11.9.3. Chemische Eigenschaften 266
- 11.10. Proteine und Peptide 267
 - 11.10.1. Die Klassifizierung der Proteine 267
 - 11.10.2. Die Struktur der Proteine 268
 - 11.10.3. Enzyme 271
 - 11.10.4. Peptide 273
 - 11.10.5. Die Peptidsynthese 274
- 11.11. Nucleotide und Nucleinsäuren 276
 - 11.11.1. Die Struktur der Nucleinsäuren 276
- 11.12. Terpene oder isoprenoide Verbindungen 282
- 11.13. Steroide 285
- 11.14. Alkaloide 288
 - 11.14.1. Phenylalkylamine 289
 - 11.14.2. Piperidin- und Pyridinderivate 289
 - 11.14.4. Chinolin- und Isochinolinalkaloide 291
 - 11.14.3. Indolalkaloide 290
- 11.15. Antibiotica 292

- 12. **Synthesen** 293
 - 12.1. Die direkte Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine funktionelle Gruppe 295
 - 12.2. Methoden zum Austausch funktioneller Gruppen gegen Wasserstoffatome 296
 - 12.3. Methoden, nach denen man eine funktionelle Gruppe in eine andere umwandeln kann 297
 - 12.4. Kettenverlängerungs- und Kettenverzweigungsreaktionen
 - 12.5. Die Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen 306
 - 12.6. Beispiele für Mehrstufensynthesen 307
 - 12.6.1. Beispiel 1. Die Darstellung von 2-Methylhexansäure aus Butylbromid 307
 - 12.6.2. Beispiel 2. 2-Methylcyclohexanon aus Cyclohexanon 308
 - 12.6.3. Beispiel 3. Die Darstellung von *m*-Isobutylanilin aus Benzol 310

- 12.6.4. Beispiel 4. Die Darstellung von Methylencyclohexan aus Cyclohexancarbonsäure 312
- 12.6.5. Beispiel 5. Die Darstellung von *trans*-3-Bicyclo [3.1.0] hexanol 313
- 12.6.6. Beispiel 6. Die Darstellung von Cuban 315
- 12.6.7. Beispiel 7. Die Darstellung der Lysergsäure 318
- 13. Strukturanalyse 323**
 - 13.1. Chemische Strukturbeweise 325
 - 13.1.1. Beispiel 1. Essigsäure (um 1860) 325
 - 13.1.2. Beispiel 2. Naphthalin (um 1870) 326
 - 13.1.3. Beispiel 3. Coniin (um 1885) 327
 - 13.1.4. Beispiel 4. Atropin (1890–1910) 327
 - 13.2. Physikalische Strukturbeweise 332
 - 13.2.1. Beispiel 1 334
 - 13.2.2. Beispiel 2 336
 - 13.2.3. Beispiel 3 337
 - 13.2.4. Beispiel 4 339
- Angewandte Organische Chemie 341**
- 14. Die Synthese organischer Verbindungen in der Industrie 343**
 - 14.1. Rohstoffquellen 345
 - 14.1.1. Steinkohlenteer 346
 - 14.1.2. Naturstoffe als Rohstoffquellen 346
 - 14.1.3. Erdöl, Petroleum 348
 - 14.2. Benzin 349
 - 14.2.1. Das Kracken 350
 - 14.2.2. Das Reformieren 351
 - 14.2.3. Die Alkylierung 352
 - 14.3. Petrochemie 353
 - 14.3.1. Organische Verbindungen aus CO und CO₂ 354
 - 14.3.2. Organische Verbindungen aus Alkanen 356
 - 14.3.3. Organische Verbindungen aus den niederen Olefinen 357
 - 14.3.4. Organische Verbindungen aus Acetylen 365
 - 14.3.5. Organische Verbindungen aus Benzol, Alkylbenzolen und Naphthalin 366
- 15. Polymere 371**
 - 15.1. Anwendungsgebiete 371
 - 15.2. Die Bildung von Polymeren 372
 - 15.3. Die Struktur der Polymeren 374
 - 15.4. Kondensationspolymere 376
 - 15.4.1. Polyester 376
 - 15.4.2. Polyamide 377

- 15.4.3. Heterocyclische Kondensationspolymere 378
- 15.4.4. Polyurethane 379
- 15.4.5. Phenol-Formaldehyd-Polymere 379
- 15.4.6. Harnstoff-Formaldehyd-Polymere (Aminoplaste) 379
- 15.4.7. Polymere aus Epoxiden 380
- 15.4.8. Silicone 380
- 15.5. Additionspolymere 381
- 15.5.1. Polyäthylen – Radikal- und Koordinationspolymerisation
- 15.5.2. Polypropylen 383
- 15.5.3. Polyisobuten – kationische Polymerisation 384
- 15.5.4. Polybutadien 384
- 15.5.5. Polyisopren 385
- 15.5.6. Polystyrol 385
- 15.5.7. Polyvinylchlorid (PVC) 385
- 15.5.8. Polyacrylnitril – anionische Polymerisation 385
- 15.6. Modifizierte Polymere 386

- 16. Arzneimittel, Biozide, Sprengstoffe, Farbstoffe und Waschmittel 389**
- 16.1. Arzneimittel 389
- 16.1.1. Die Receptortheorie 390
- 16.1.2. Die Ausscheidung 392
- 16.1.3. Transmittoren (Überträgersubstanzen) 392
- 16.1.4. Das Zentralnervensystem 393
- 16.1.5. Die Arzneimittelforschung in der Praxis 397
- 16.2. Biozide 398
- 16.2.1. Insektizide 398
- 16.2.2. Fungizide 399
- 16.2.3. Herbizide 400
- 16.3. Sprengstoffe 400
- 16.3.1. Verschiedene Typen explosiver Verbindungen 401
- 16.3.2. Sprengstoffe 402
- 16.3.3. Initialsprengstoffe 403
- 16.4. Farben und Färben 404
- 16.4.1. Die direkte Färbung 405
- 16.4.2. Dispersionsfarbstoffe 405
- 16.4.3. Entwicklungsfarbstoffe 406
- 16.4.4. Die Küpenfärbung
- 16.4.5. Das Beizen 407
- 16.4.6. Farbstoffe, die chemisch an die Faser gebunden werden (Reaktivfarbstoffe) 408
- 16.4.7. Pigmente 408
- 16.5. Farbstoffe 408

16.5.1.	Azofarbstoffe	408
16.5.2.	Triarylmethanfarbstoffe	409
16.5.3.	Chinonfarbstoffe	412
16.5.4.	Indigofarbstoffe	413
16.5.5.	Phthalocyaninpigmente	414
16.6.	Waschmittel	414
16.6.1.	Waschmittelarten	416
	Literaturhinweise	419
	Tabelle der Trivialnamen	423
	Namenregister	435
	Register	437