

# Inhalt

## A Einführung in die Laboratoriumstechnik

1. Hilfsmittel und Methoden zur Durchführung organisch-chemischer Reaktionen . . . . .	1
1.1. Glassorten und -verbindungen . . . . .	1
1.2. Arbeitsgefäße . . . . .	3
1.3. Kühler . . . . .	3
1.4. Standardapparaturen für organisch-chemische Reaktionen . . . . .	5
1.5. Rühren und Schütteln . . . . .	8
1.5.1. Rührertypen . . . . .	8
1.5.2. Führungen und Abdichtungen . . . . .	9
1.5.3. Antrieb . . . . .	10
1.5.4. Schütteln . . . . .	11
1.6. Dosieren und Einleiten von Gasen . . . . .	11
1.7. Heizen und Kühlen . . . . .	14
1.7.1. Wärmequellen, Wärmeübertragung, Wärmebäder . . . . .	14
1.7.2. Erhitzen brennbarer Flüssigkeiten . . . . .	15
1.7.3. Kühlmittel . . . . .	16
1.8. Arbeiten unter Druck . . . . .	17
1.8.1. Bombenrohre . . . . .	17
1.8.2. Autoklaven . . . . .	18
1.8.3. Druckgasflaschen . . . . .	19
1.9. Arbeiten unter vermindertem Druck . . . . .	21
1.9.1. Vakuumherzeugung . . . . .	21
1.9.2. Vakuummessung . . . . .	22
1.9.3. Arbeiten unter Vakuum . . . . .	23
1.10. Trocknen. . . . .	24
1.10.1. Trocknen von Gasen. . . . .	25
1.10.2. Trocknen von Flüssigkeiten . . . . .	26
1.10.3. Trocknen von Feststoffen . . . . .	27
1.10.4. Gebräuchliche Trockenmittel . . . . .	29
1.11 Arbeiten im Mikromaßstab . . . . .	29
2. Trennverfahren . . . . .	33
2.1. Filtrieren und Zentrifugieren . . . . .	33
2.2. Kristallisieren . . . . .	36
2.2.1. Wahl des Lösungsmittels . . . . .	36
2.2.2. Umkristallisieren . . . . .	37
2.2.3. Kristallisation aus der Schmelze . . . . .	37

2.3.	Destillation und Rektifikation . . . . .	38
2.3.1.	Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Druck . . . . .	39
2.3.2.	Einfache Destillation . . . . .	39
2.3.2.1.	Physikalische Grundlagen des Trennvorgangs . . . . .	39
2.3.2.2.	Durchführung einer einfachen Destillation . . . . .	41
2.3.2.3.	Abdestillieren von Lösungsmitteln . . . . .	45
2.3.2.4.	Kurzwegdestillation. Kugelrohrdestillation . . . . .	46
2.3.3.	Rektifikation . . . . .	46
2.3.3.1.	Physikalische Grundlagen der Rektifikation . . . . .	47
2.3.3.2.	Durchführung der Rektifikation . . . . .	50
2.3.4.	Wasserdampfdestillation . . . . .	54
2.3.5.	Azeotrope Destillation . . . . .	56
2.4.	Sublimation . . . . .	57
2.5.	Extraktion und Verteilung . . . . .	58
2.5.1.	Extraktion von Feststoffen . . . . .	59
2.5.1.1.	Einmalige einfache Extraktion . . . . .	59
2.5.1.2.	Wiederholte einfache Extraktion . . . . .	59
2.5.2.	Extraktion von Flüssigkeiten . . . . .	60
2.5.2.1.	Ausschütteln von Lösungen bzw. Suspensionen . . . . .	60
2.5.2.2.	Perforation . . . . .	61
2.5.3.	Multiplikative Verteilung. . . . .	62
2.6.	Adsorption . . . . .	63
2.6.1.	Entfärben von Lösungen . . . . .	64
2.7.	Chromatographie . . . . .	65
2.7.1.	Dünnschichtchromatographie . . . . .	67
2.7.2.	Säulenflüssigchromatographie . . . . .	70
2.7.3.	Hochdruckflüssigchromatographie. . . . .	72
2.7.4.	Gaschromatographie . . . . .	74
3.	Bestimmung physikalischer Eigenschaften organischer Verbindungen . . . . .	77
3.1.	Schmelztemperatur . . . . .	77
3.1.1.	Bestimmung der Schmelztemperatur in der Kapillare . . . . .	78
3.1.2.	Mikroschmelztemperaturbestimmung auf dem Heiztisch . . . . .	79
3.2.	Siedetemperatur . . . . .	80
3.3.	Refraktometrie . . . . .	81
3.4.	Polarimetrie . . . . .	82
3.5.	Optische Spektroskopie . . . . .	83
3.5.1.	UV-VIS-Spektroskopie . . . . .	85
3.5.2.	Infrarotspektroskopie . . . . .	90
3.6.	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie . . . . .	98
3.6.1.	<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie . . . . .	100
3.6.2.	<sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie . . . . .	105
3.7.	Massenspektroskopie . . . . .	112
3.8.	Hinweise zur Strukturaufklärung mit Hilfe spektroskopischer Methoden . . . . .	118
3.9.	Röntgen-Strukturanalyse . . . . .	119
4.	Aufbewahrung von Chemikalien, Entsorgung gefährlicher Abfälle . . . . .	120
4.1.	Aufbewahrung von Chemikalien . . . . .	120
4.2.	Abfälle und ihre Entsorgung . . . . .	122

5	Die erste Ausrüstung . . . . .	123
6.	Literaturhinweise . . . . .	124

## B Organisch-chemische Literatur. Protokollführung

1.	Originalliteratur . . . . .	129
1.1.	Fachzeitschriften . . . . .	129
1.2.	Patentschriften . . . . .	130
2.	Zusammenfassungen und Übersichten . . . . .	131
3.	Referierende Literatur . . . . .	133
3.1.	Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie . . . . .	133
3.2.	Referateorgane . . . . .	134
3.3.	Schnellreferatedienste . . . . .	135
4.	Tabellenbücher . . . . .	135
5.	Nomenklaturrichtlinien . . . . .	136
6.	Durchführung einer Recherche . . . . .	138
6.1.	Recherche über eine definierte chemische Verbindung . . . . .	138
6.1.1.	Vollständige Literaturrecherche . . . . .	138
6.1.2.	Suche nach einer günstigen Darstellungsmöglichkeit . . . . .	139
6.2.	Recherche über Verbindungsklassen . . . . .	139
6.3.	Computergestützte Recherche . . . . .	140
6.3.1.	Suche nach chemischen Verbindungen und ihrer Synthese . . . . .	142
6.3.2.	Struktur-Recherchen . . . . .	144
6.3.3.	Recherche von chemischen Reaktionen . . . . .	144
7.	Protokollführung . . . . .	145
8.	Literaturhinweise . . . . .	145

## C Einige allgemeine Grundlagen

1.	Klassifizierung organisch-chemischer Reaktionen . . . . .	147
2.	Energieänderungen bei chemischen Reaktionen . . . . .	148
3.	Zum zeitlichen Ablauf organisch-chemischer Reaktionen . . . . .	152
3.1.	Folgereaktionen . . . . .	152
3.2.	Konkurrenzreaktionen . . . . .	153
3.3.	Einfluß von Lösungsmitteln auf die Reaktivität . . . . .	154
3.4.	Katalyse . . . . .	155
4.	Säure-Base-Reaktionen . . . . .	156

5. Einflüsse von Substituenten auf die Elektronendichteverteilung und die Reaktivität organischer Moleküle . . . . .	159
5.1. Polare Effekte von Substituenten . . . . .	159
5.2. Quantitative Behandlung von polaren Substituenteneffekten. Hammett-Gleichung . . . . .	163
5.3. Sterische Effekte . . . . .	165
6. Zur störungstheoretischen Behandlung der chemischen Reaktivität . . . . .	166
7. Stereoisomerie . . . . .	169
7.1. Konformation . . . . .	169
7.2. <i>cis-trans</i> -Isomere . . . . .	172
7.3. Chiralität und Stereoisomerie. . . . .	173
7.3.1. Enantiomerie . . . . .	173
7.3.2. Diastereomerie . . . . .	175
7.3.3. Synthese chiraler Verbindungen . . . . .	176
7.3.3.1. Racematspaltung . . . . .	177
7.3.3.2. Stereoselektive Synthese . . . . .	178
8. Syntheseplanung . . . . .	180
8.1. Retrosynthese . . . . .	180
8.2. Schutzgruppen . . . . .	182
9. Literaturhinweise . . . . .	183

## D Organisch-präparativer Teil

Zur Benutzung der Arbeitsvorschriften und Tabellen . . . . .	186
--	-----

<b>1. Radikalische Substitution</b> . . . . .	188
1.1. Erzeugung und Stabilität von Radikalen . . . . .	189
1.2. Reaktionen und Lebensdauer von Radikalen. Radikalkettenreaktionen . . . . .	191
1.3. Reaktivität und Selektivität bei radikalischen Substitutionen . . . . .	193
1.4. Radikalische Halogenierungen . . . . .	197
1.4.1. Chlorierung . . . . .	197
Photochlorierung von Alkylaromaten 198 – Chlorierung von Kohlenwasserstoffen mit Sulfurylchlorid 200 – Chlorierung von Benzaldoximen mit <i>N</i> -Chlor-succinimid 201	
1.4.2. Bromierung . . . . .	203
Photobromierung von Alkylaromaten 203 – Bromierungen mit <i>N</i> -Brom-succinimid 205	
1.5. Peroxygenierung . . . . .	206
Hydroperoxide aus Kohlenwasserstoffen 207	
1.6. Weitere radikalische Substitutionsreaktionen . . . . .	208
1.7. Literaturhinweise . . . . .	210
<b>2. Nucleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom</b> . . . . .	211
2.1. Allgemeiner Verlauf und Mechanismus der Reaktion . . . . .	211
2.1.1. Monomolekulare nucleophile Substitution ( $S_N1$ ) . . . . .	213
2.1.2. Bimolekulare nucleophile Substitution ( $S_N2$ ) . . . . .	214

2.2.	Faktoren, die den Verlauf nucleophiler Substitutionen beeinflussen . . . . .	215
2.2.1.	Reaktivität des Substrats RX . . . . .	215
2.2.2.	Nucleophilie von Reagenzien . . . . .	219
2.3.	Zur Regioselektivität ambifunktioneller Nucleophile . . . . .	222
2.4.	Reaktionsbedingungen nucleophiler Substitutionen mit anionischen Nucleophilen . . . . .	223
2.4.1.	Möglichkeiten der Reaktionsführung . . . . .	223
2.4.2.	Phasentransferkatalyse . . . . .	224
2.5.	Nucleophile Substitution an Alkoholen und Ethern . . . . .	226
2.5.1.	Ersatz der Hydroxylgruppe in Alkoholen durch anorganische Säurereste . . . . .	227
	Veresterung von Alkoholen mit Bromwasserstoffsäure 228 – Iodalkane aus Alkoholen, Iod und rotem Phosphor 230	
2.5.2.	Saure Veretherung von Alkoholen. Etherspaltung . . . . .	232
2.6.	Nucleophile Substitution an Alkylhalogeniden, Alkylsulfaten und Alkylsulfonaten . . . . .	234
2.6.1.	Hydrolyse . . . . .	234
	Hydrolyse von Benzylidendi-halogeniden in konzentrierter Schwefelsäure 236	
2.6.2.	Synthese von Ethern aus Alkoholaten bzw. Phenolaten . . . . .	237
	Veretherung von Phenolen mit Dimethylsulfat 238 – Veretherung von Alkoholen und Phenolen mit Alkylhalogeniden, Alkyl- <i>p</i> -toluensulfonaten oder Dimethylsulfat (Williamson-Synthese) 239	
2.6.3.	Synthese von Carbonsäureestern . . . . .	241
	Darstellung von Benzoesäureestern (Phasentransferkatalyse) 241	
2.6.4.	Alkylierung von Ammoniak und Aminen . . . . .	242
	$\alpha$ -Amino-carbonsäuren aus $\alpha$ -Halogen-carbonsäuren 245	
2.6.5.	Alkylierung von Phosphorverbindungen . . . . .	246
2.6.5.1.	Alkylierung von tertiären Phosphinen . . . . .	246
	Darstellung von Alkyltriphenylphosphoniumsalzen 246	
2.6.5.2.	Michaelis-Arbuzov-Reaktion . . . . .	246
	Darstellung von Alkylphosphonsäurediethylestern 247	
2.6.6.	Alkylierung von Schwefelverbindungen . . . . .	248
	Darstellung von Dialkylsulfiden 248 – Darstellung von Alkylthiocyanaten 249 – Thiole über <i>S</i> -Alkylthiuroniumsalze 251	
2.6.7.	Synthese von Alkylhalogeniden durch Finkelstein-Reaktion . . . . .	252
	Alkylfluoride aus Alkyltosylaten 253	
2.6.8.	Darstellung von Nitroalkanen . . . . .	254
	Nitroalkane aus Alkylhalogeniden 254	
2.6.9.	Darstellung von Alkylcyaniden (Kolbe-Nitrilsynthese) . . . . .	256
	Nitrile aus Alkylhalogeniden 256	
2.7.	Nucleophile Substitution an substituierten Silanen . . . . .	259
	Trimethylsilylierung von Amino- und Hydroxyverbindungen 259	
2.8.	Literaturhinweise . . . . .	261
<b>3.</b>	<b>Eliminierung unter Bildung von C-C-Mehrfachbindungen . . . . .</b>	<b>263</b>
3.1.	Ionische $\alpha,\beta$ -Eliminierungen . . . . .	263
3.1.1.	Substitution und Eliminierung als Konkurrenzreaktionen. Mechanismus ionischer Eliminierungen . . . . .	264

3.1.1.1.	Monomolekulare Eliminierung . . . . .	266
3.1.1.2.	Bimolekulare Eliminierung . . . . .	267
3.1.2.	Einfluß der Molekularität und der allgemeinen räumlichen Verhältnisse auf die Richtung der Eliminierung . . . . .	268
3.1.3.	Stereoelektronische Verhältnisse und Richtung der Eliminierung. Sterischer Verlauf von Eliminierungen . . . . .	271
3.1.4.	Eliminierung von Wasser aus Alkoholen (Dehydratisierung) und von Alkoholen aus Ethern . . . . .	273
	Dehydratisierung von sekundären und tertiären Alkoholen und von Aldoladdukten in Gegenwart von Säuren 275 – Enolether aus Acetalen durch Eliminierung von Alkohol 276	
3.1.5.	Eliminierung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden . . . . .	277
	Dehydrohalogenierung von Alkylhalogeniden mit Dicyclohexylethylamin 279 – Dehydrohalogenierung (Detosylierung) mit Ätzkali/Triglycol 279	
3.1.6.	Eliminierung von Trialkylamin aus quartären Ammoniumbasen (Hofmann-Abbau). . . . .	281
3.2.	Thermische <i>syn</i> -Eliminierungen . . . . .	283
3.3.	$\alpha,\alpha$ -Eliminierung . . . . .	285
3.4.	Literaturhinweise . . . . .	287
<b>4.</b>	<b>Addition an nichtaktivierte C-C-Mehrfachbindungen . . . . .</b>	<b>288</b>
4.1.	Elektrophile Addition an Olefine und Acetylene . . . . .	290
4.1.1.	Mechanismus der elektrophilen Addition . . . . .	290
4.1.2.	Zur Additionsrichtung und zum sterischen Verlauf elektrophiler Additionen . . . . .	292
4.1.3.	Addition von Protonensäuren und Wasser an Olefine und Acetylene Hydratation von Acetylenen 297	295
4.1.4.	Addition von Halogenen und unterhalogenigen Säuren an Olefine und Acetylene . . . . .	298
	Addition von Brom an Olefine und Acetylene 299	
4.1.5.	Oxymercurierung . . . . .	301
	Herstellung von Alkoholen durch Oxymercurierung 301	
4.1.6.	Epoxidierung und Dihydroxylierung . . . . .	302
	Epoxidierung von Olefinen 303	
4.1.7.	Ozonierung . . . . .	307
4.1.8.	Hydroborierung . . . . .	308
	Herstellung von Alkoholen durch Hydroborierung 309	
4.1.9.	Kationische Oligomerisierung und Polymerisation . . . . .	310
4.2.	Nucleophile Addition . . . . .	312
4.2.1.	Anionische Polymerisation von Olefinen . . . . .	312
4.2.2.	Nucleophile Addition an Acetylene . . . . .	313
	Vinylierung von Alkoholen 313 – Addition von Aminen an Acetylendicarbonsäuredialkylester 315	
4.3.	Radikalische Additions- und Polymerisationsreaktionen . . . . .	316
	Radikalische Addition an Olefine 318	
4.4.	Cycloadditionen . . . . .	323
4.4.1.	[1 + 2]-Cycloadditionen. Addition von Carbenen . . . . .	325
	Addition von Dichlorcarben an Olefine 326	
4.4.2.	[2 + 2]-Cycloadditionen . . . . .	327

4.4.3.	[3 + 2]-Cycloadditionen (1,3-Dipoladditionen) . . . . .	328
	Synthese von 3-(4-Chlorphenyl)- $\Delta^2$ -1,2-oxazolinen und 3-(4-Chlorphenyl)-1,2-oxazolinen durch 1,3-Dipolcycloaddition 329	
4.4.4.	[4 + 2]-Cycloadditionen (Diels-Alder-Reaktion) . . . . .	330
	Diels-Alder-Reaktionen 332	
4.5.	Metall- und metallkomplekxkatalysierte Umsetzungen von Olefinen . . . . .	334
4.5.1.	Homogenkatalysierte Reaktionen von Olefinen und Alkinen . . . . .	334
	Wacker-Oxidation von terminalen Olefinen 335	
4.5.2.	Heterogenkatalysierte Hydrierung . . . . .	340
	Katalytische Hydrierungen 343	
4.6.	Literaturhinweise . . . . .	347
<b>5.</b>	<b>Substitutionen an Aromaten</b> . . . . .	<b>351</b>
5.1.	Elektrophile aromatische Substitution . . . . .	352
5.1.1.	Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution . . . . .	353
5.1.2.	Einfluß von Substituenten auf die Reaktivität des Aromaten und auf den Ort der Zweitsubstitution . . . . .	354
5.1.3.	Nitrierung . . . . .	358
	Nitrierung von Aromaten 359	
5.1.4.	Sulfonierung . . . . .	361
	Chlorsulfonierung von Aromaten 364	
5.1.5.	Halogenierung . . . . .	367
	Bromierung von Aromaten mit molekularem Brom 369 – Bromierung deaktivierter Aromaten mit Dibromisocyanursäure 371	
5.1.6.	Thiocyanierung (Rhodanierung) . . . . .	372
	Einführung der Thiocyanatgruppe 372	
5.1.7.	Friedel-Crafts-Alkylierung. . . . .	373
	Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzen 375	
5.1.8.	Elektrophile aromatische Substitution durch Carbonylverbindungen	377
5.1.8.1.	Friedel-Crafts-Acylierung . . . . .	378
	Friedel-Crafts-Acylierungen mit Säurechloriden 380	
5.1.8.2.	Gattermann-Synthesen . . . . .	382
5.1.8.3.	Vilsmeier-Synthese . . . . .	383
	Vilsmeier-Formylierung 383	
5.1.8.4.	Elektrophile Substitution durch Formaldehyd. . . . .	385
	Chlormethylierung von Aromaten 387	
5.1.8.5.	Sauer katalysierte Reaktionen von Aromaten mit anderen Aldehyden und Ketonen . . . . .	389
5.1.8.6.	Carboxylierungen . . . . .	390
	Carboxylierung von Phenolen 391	
5.1.9.	Nitrosierung . . . . .	392
5.2.	Nucleophile aromatische Substitution. . . . .	393
5.2.1.	Nucleophile Substitution an aktivierten Aromaten . . . . .	394
5.2.2.	Nucleophile Substitution an nichtaktivierten Aromaten . . . . .	397
5.3.	Metallvermittelte Substitutionen an Aromaten. . . . .	399
5.3.1.	Metallierung von Aromaten . . . . .	400
5.3.2.	Kupplungen von Aryl- mit Organometallverbindungen . . . . .	403
5.3.2.2.	Kupplungen mit alkalimetall- und kupferorganischen Verbindungen . . . . .	403
5.3.2.3.	Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungen . . . . .	405
	Sonogashira-Arylierung von Phenylacetylen 406	

5.3.3.	Heck-Reaktion . . . . .	408
	Arylierung von Acrylamid 410	
5.3.4.	Aryl-Heteroatom-Kupplungen . . . . .	411
5.3.	Literaturhinweise . . . . .	411
<b>6.</b>	<b>Oxidation und Dehydrierung.</b> . . . . .	<b>415</b>
6.1.	Allgemeine Gesetzmäßigkeiten . . . . .	415
6.2.	Oxidation von Methyl- und Methylengruppen . . . . .	418
6.2.1.	Oxidation von Alkylaromaten zu aromatischen Carbonsäuren . . . . .	420
	Aren-carbonsäuren aus Alkylaromaten (Phasentransferkatalyse) 421 – Autoxidation von kernsubstituierten Toluolen zu Benzoesäuren 422	
6.2.2.	Oxidation von Alkylaromaten zu Aldehyden und Ketonen . . . . .	424
6.2.3.	Oxidation von aktivierten Methyl- und Methylengruppen in Carbonylverbindungen . . . . .	425
6.2.3.1.	Oxidation mit Selendioxid . . . . .	425
	Arylglyoxale und 1,2-Diketone 426	
6.2.3.2.	Willgerodt-Reaktion . . . . .	426
	Thiocarbonsäuremorpholide 427 – 2-Amino-thiophen-3-carbonsäurederivate 429	
6.3.	Oxidation von primären und sekundären Alkoholen und Aldehyden . . . . .	430
6.3.1.	Oxidation von primären und sekundären Alkoholen zu Aldehyden bzw. Ketonen . . . . .	430
	Oxidation sekundärer Alkohole zu Ketonen mit Dichromat 431 – Oxidation von Alkoholen und Aldehyden mit Natriumhypochlorit 432 – Oxidation von Alkoholen mit Dimethylsulfoxid/Oxalylchlorid (Swern-Oxidation) 434	
6.3.2.	Oxidation von primären Alkoholen und Aldehyden zu Carbonsäuren. . . . .	436
	Carbonsäuren aus primären Alkoholen und Olefinen unter Phasentransferkatalyse 436	
6.4.	Chinone durch Oxidation . . . . .	438
6.4.1.	Chinone aus aromatischen Kohlenwasserstoffen . . . . .	438
	Chinone aus Kohlenwasserstoffen mit Chromsäureanhydrid 439	
6.4.2.	Chinone aus substituierten Aromaten . . . . .	440
6.4.3.	Chinonimine durch oxidative Kupplung . . . . .	442
	Azofarbstoffe durch oxidative Kupplung 444	
6.5.	Oxidationen unter C–C-Spaltung . . . . .	445
6.5.1.	Oxidation von C–C-Mehrfachbindungen . . . . .	446
6.5.2.	Glycolspaltung . . . . .	448
6.5.3.	Oxidative Spaltung von sekundären Alkoholen und Ketonen . . . . .	449
	Oxidation von Methylketonen mit Hypobromit (Haloformreaktion) 450	
6.6.	Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen und Hydroaromaten. . . . .	451
	Dehydrierung mit Schwefel 452	
6.7.	Literaturhinweise . . . . .	453
<b>7.</b>	<b>Reaktionen von Carbonylverbindungen</b> . . . . .	<b>456</b>
7.1.	Reaktionen von Carbonylverbindungen mit Heteroatom-Nucleophilen . . . . .	458
7.1.1.	Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Aminoverbindungen Enamine 463 – Benzaldehyd- <i>E</i> -oxime 467	462

7.1.2.	Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Wasser und Alkoholen . . . . .	468
	Diethylacetale 469 – Ethylenacetale 470	
7.1.3.	Reaktionen von Aldehyden und Ketonen zu Thioacetalen und Bisulfitaddukten . . . . .	472
7.1.4.	Reaktionen von Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten mit Heteroatom-Nucleophilen . . . . .	472
7.1.4.1.	Darstellung von Estern durch Alkohololyse von Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten . . . . .	474
	Veresterung von Carbonsäuren 475 – Essigsäureester aus Acetanhydrid 477	
7.1.4.2.	Darstellung von Säureamiden durch Aminolyse von Carbonsäuren und ihren Derivaten . . . . .	481
	3-Amino-1-aryl-pyrazol-5-one 482	
7.1.4.3.	Hydrolyse von Carbonsäurederivaten . . . . .	488
	Hydrolyse von substituierten Malonsäurediethylestern 489 – Ketonspaltung von $\beta$ -Oxo-carbonsäureestern 491 – Decarboxylierung substituierter Malonsäuren 491	
7.1.4.4.	Acidolyse von Carbonsäuren und ihren Derivaten . . . . .	494
	Carbonsäurechloride 498	
7.1.5.	Addition von Nucleophilen an Nitrile . . . . .	499
	Carbonsäuren durch Hydrolyse von Nitrilen 500	
7.1.6.	Addition von Nucleophilen an spezielle Carbonylverbindungen . . . . .	502
	Isocyanate durch Phosgenierung von Aminen 503	
7.1.8.	Thionierung von Carbonylverbindungen . . . . .	506
	Thiocarbonsäureamide 506	
7.2.	Reaktionen von Carbonylverbindungen mit Kohlenstoff-Nucleophilen . . . . .	507
7.2.1.	Reaktionen von Carbonylverbindungen mit CH-aciden Verbindungen . . . . .	509
7.2.1.1.	Anlagerung von Blausäure an Aldehyde und Ketone . . . . .	512
	$\alpha$ -Hydroxy-carbonitrile (Cyanhydrine) 512 – $\alpha$ -Aminosäuren nach Strecker 514	
7.2.1.2.	Ethinylierung von Carbonylverbindungen . . . . .	516
	Ethinylierung von Ketonen 516	
7.2.1.3.	Aldolreaktion . . . . .	518
	Aldolisierungen 520 – 2,3-Epoxy-propannitrile 526	
7.2.1.4.	Knoevenagel-Reaktion . . . . .	527
	Knoevenagel-Cope- und Knoevenagel-Doebner-Reaktion 527	
7.2.1.5.	Mannich-Reaktion . . . . .	530
	$\alpha$ -Dialkylaminomethyl-ketone 531	
7.2.1.6.	Acyloinkondensation und Umpolung . . . . .	533
	Acyloinkondensation aromatischer Aldehyde 534	
7.2.1.7.	Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Alkylphosphonsäureestern und Alkylidenphosphoranen . . . . .	536
7.2.1.7.1.	Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion . . . . .	536
	Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion mit Benzylphosphonsäurediethylester 536	
7.2.1.7.2.	Wittig-Reaktion . . . . .	537
	Olefine durch Wittig-Reaktion 539	

7.2.1.8.	Esterkondensation . . . . .	540
	Esterkondensation und Glycidestersynthese nach Darzens 544 – Decarbonylierung von Oxobernsteinsäure- und 2,4-Dioxo-carbonsäureestern 547 – Kondensation von Orthoameisensäuretriethylester mit methylenaktiven Verbindungen 547	
7.2.1.9.	Esterspaltung und Säurespaltung von $\beta$ -Dicarbonylverbindungen . . . . .	549
	Esterspaltung von Acylacetessigestern 550 – Säurespaltung von $\alpha$ -Acyl-ketonen 551	
7.2.1.10.	Reaktion von Carbonsäurechloriden mit $\beta$ -Dicarbonylverbindungen . . . . .	551
	Acylierung von $\beta$ -Dicarbonylverbindungen 552	
7.2.1.11.	Addition von CH-aciden Verbindungen an Heterocumulene . . . . .	553
	Addition von Heterocumulenen an methylenaktive Verbindungen 554	
7.2.1.12.	Polymethinkondensation . . . . .	555
	Herstellung von Tri- und Pentamethin-cyaninen 557	
7.2.2.	Reaktionen von Carbonylverbindungen mit Organometallverbindungen . . . . .	557
	Alkohole und Carbonsäuren über Grignard-Verbindungen 562	
7.3.	Reduktion von Carbonylverbindungen . . . . .	566
7.3.1.	Reduktion von Carbonylverbindungen durch H-Nucleophile . . . . .	568
7.3.1.1.	Reduktion von Carbonylverbindungen durch Aluminium- und Borhydride. . . . .	568
	Reduktionen mit Lithiumaluminiumhydrid 570	
7.3.1.2.	Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion und Oppenauer-Oxidation . . . . .	572
	Reduktion von Ketonen und Aldehyden nach Meerwein-Ponndorf-Verley 573	
7.3.1.3.	Reaktionen nach Cannizzaro und Claisen-Tishchenko . . . . .	575
	Gekreuzte Cannizzaro-Reaktion 576	
7.3.1.4.	Leuckart-Wallach-Reaktion . . . . .	577
	Leuckart-Wallach-Reaktion mit Aldehyden 578	
7.3.1.5.	Enzymatische Reduktion . . . . .	579
7.3.1.6.	Wolff-Kishner-Reduktion . . . . .	579
	Wolff-Kishner-Reduktion von Ketonen 580	
7.3.2.	Katalytische Hydrierung von Carbonylverbindungen . . . . .	582
	Katalytische Hydrierung von Ketonen, Aldehyden, Nitrilen, Oximen und Azomethinen 583 – Katalytische reduktive Aminierung von Aldehyden und Ketonen 584	
7.3.3.	Reduktion von Carbonylverbindungen durch unedle Metalle und niedervalente Metallverbindungen . . . . .	586
	Bouveault-Blanc-Reduktion von Estern und Nitrilen 589	
7.4.	Reaktionen vinyloger Carbonylverbindungen und anderer vinyloger Systeme . . . . .	592
7.4.1.	Reaktionen vinyloger Elektronenacceptorverbindungen – $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen . . . . .	594

7.4.1.1.	Addition von Aminen an vinyloge Carbonylverbindungen . . . . .	595
	Allgemeine Arbeitsvorschrift 595 – Chinoline nach Skraup 596	
7.4.1.2.	Addition von Wasser, Halogenwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Alkoholen und Thiolen an vinyloge Carbonylverbindungen . . . . .	597
	Addition von Halogenwasserstoff an vinyloge Carbonylverbindungen 598	
7.4.1.3.	Addition von CH-aciden Verbindungen an vinyloge Carbonylverbindungen (Michael-Addition) . . . . .	598
	Michael-Addition 600 – <i>N</i> -substituierte 5-Hydroxy-indol-2,3-dicarbon säure dimethylester 603	
7.4.1.4.	Addition von Säureamiden an vinyloge Carbonylverbindungen . . . . .	604
7.4.1.5.	Substitutionsreaktionen an vinylogen Carbonylverbindungen . . . . .	604
	Amino-pyrazol-4-carbonsäurederivate 605	
7.4.2.	Reaktionen vinyloger Elektronendonoverbindungen – Enolate, Enole, Enolether, Enamine . . . . .	606
7.4.2.1.	Alkylierung von Carbonylverbindungen . . . . .	607
	Alkylierung von $\beta$ -Dicarbonylverbindungen 608 – Alkylierung von Benzylcyaniden unter Phasentransferbedingungen 611	
7.4.2.2.	Halogenierung von Carbonylverbindungen . . . . .	612
	$\alpha$ -Brom-carbonsäuren 613 – Phenacylbromide 613	
7.4.2.3.	Acylierung und Alkylierung von Enaminen . . . . .	614
	$\beta$ -Diketone durch Acylierung von Enaminen 616	
7.5.	Literaturhinweise . . . . .	617
<b>8.</b>	<b>Reaktionen weiterer heteroanaloger Carbonylverbindungen . . . . .</b>	<b>623</b>
8.1.	Reduktion von Nitroverbindungen und Nitrosoverbindungen . . . . .	626
	Katalytische Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen 627	
8.2.	Reaktionen der salpetrigen Säure . . . . .	630
8.2.1.	Reaktionen der salpetrigen Säure mit Aminoverbindungen . . . . .	630
	Lösungen diazotierter aromatischer Amine 633	
8.2.2.	Reaktionen der salpetrigen Säure mit Alkoholen (Veresterung) . . . . .	634
8.2.3.	Reaktionen der salpetrigen Säure mit CH-aciden Verbindungen . . . . .	635
8.3.	Reaktionen der Diazoniumsalze . . . . .	636
8.3.1.	Verkochung und Reduktion . . . . .	636
	Verkochung von Diazoniumsalzlösungen zu Phenolen 637 – Arylhydrazine 638	
8.3.2.	Sandmeyer-Reaktionen. . . . .	639
	Chlor- und Bromarene und aromatische Nitrile nach Sandmeyer 640	
8.3.3.	Azokupplung, Azofarbstoffe . . . . .	642
	Azokupplung 644	
8.4.	Aliphatische Diazoverbindungen . . . . .	646
8.4.1.	Darstellung von Diazoalkanen . . . . .	646
8.4.2.	Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen. . . . .	648

8.4.2.1.	Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen mit Protonensäuren . . . . .	648
	Methylierung von Carbonsäuren und Phenolen mit Diazomethan 649	
8.4.2.2.	Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen mit Carbonylverbindungen . . . . .	650
	Diazoketone und deren Überführung in Halogenketone 651	
8.5.	Reaktionen der Sulfonsäurederivate . . . . .	652
	Thiophenole 654 – <i>p</i> -Toluensulfonsäurealkylester 655 – Sulfonsäureamide 657	
8.6.	Literaturhinweise . . . . .	658
<b>9.</b>	<b>Umlagerungen . . . . .</b>	<b>659</b>
9.1.	[1,2]-Umlagerungen . . . . .	661
9.1.1.	Nucleophile [1,2]-Umlagerungen am Kohlenstoffatom . . . . .	663
9.1.1.1.	Pinacolon-Umlagerung . . . . .	663
	Aldehyde und Ketone durch Pinacolon-Umlagerung 664	
9.1.1.2.	Wagner-Meerwein-Umlagerung . . . . .	666
9.1.1.3.	Wolff-Umlagerung . . . . .	667
	Carbonsäureester aus Diazoketonen 668	
9.1.2.	Umlagerungen am Stickstoffatom . . . . .	669
9.1.2.1.	Hofmann-Abbau . . . . .	669
	Amine aus Säureamiden 670	
9.1.2.2.	Curtius-Abbau . . . . .	671
	Isocyanate aus Carbonsäuren 671	
9.1.2.3.	Schmidt-Reaktion . . . . .	672
	Allgemeine Arbeitsvorschrift 673	
9.1.2.4.	Beckmann-Umlagerung . . . . .	674
9.1.3.	Umlagerungen am Sauerstoffatom . . . . .	675
9.2.	[3,3]-Umlagerungen . . . . .	677
	Fischer-Indolsynthese (Phenylhydrazone nach Japp-Klingemann) 680	
9.3.	Literaturhinweise . . . . .	681

## E Identifizierung organischer Substanzen

1.	Vorproben und Prüfung auf funktionelle Gruppen . . . . .	683
1.1.	Vorproben . . . . .	684
1.1.1.	Äußere Erscheinung der Substanz . . . . .	684
1.1.2.	Bestimmung physikalischer Konstanten . . . . .	685
1.1.3.	Brenn- und Glühprobe . . . . .	685
1.1.4.	Nachweis der Elemente . . . . .	685
1.1.5.	Bestimmung der Löslichkeit . . . . .	687
1.2.	Prüfung auf funktionelle Gruppen . . . . .	688
1.2.1.	Hinweise auf ungesättigte Verbindungen . . . . .	689
1.2.1.1.	Umsetzung mit Brom . . . . .	689
1.2.1.2.	Umsetzung mit Permanganat . . . . .	689
1.2.2.	Hinweise auf Aromaten . . . . .	690
1.2.2.1.	Umsetzung mit Salpetersäure . . . . .	690
1.2.2.2.	Umsetzung mit Chloroform und Aluminiumchlorid . . . . .	690

1.2.3.	Hinweis auf stark reduzierende Substanzen (Umsetzung mit ammoniakalischer Silbersalzlösung)	690
1.2.4.	Hinweise auf Aldehyde und Ketone	691
1.2.4.1.	Umsetzung mit Dinitrophenylhydrazin	691
1.2.4.2.	Umsetzung mit Fehlingscher Lösung	691
1.2.4.3.	Umsetzung mit fuchsinschwefliger Säure (Schiffsches Reagens)	691
1.2.5.	Hinweise auf Alkohole, Phenole, Enole	691
1.2.5.1.	Umsetzung mit Cerammoniumnitrat-Reagens	691
1.2.5.2.	Umsetzung mit Eisen(III)-chlorid	692
1.2.5.3.	Umsetzung mit Kupfer(II)-Salzen	692
1.2.5.4.	Umsetzung mit Zinkchlorid/Salzsäure (Lukas-Reagens)	692
1.2.5.5.	Umsetzung mit Deniges-Reagens	693
1.2.6.	Iodoformprobe (Umsetzung mit Natriumhypoiodid)	693
1.2.7.	Hinweise auf alkalisch hydrolysierbare Verbindungen	693
1.2.7.1.	Umsetzung mit wäßriger Natronlauge (Rojahn-Probe)	693
1.2.7.2.	Umsetzung mit Hydroxylamin (Hydroxamsäuretest)	694
1.2.7.3.	Umsetzung mit konzentrierter Kalilauge	694
1.2.8.	Hinweise auf Amine	694
1.2.8.1.	Umsetzung mit Chloroform (Isocyanidprobe)	694
1.2.8.2.	Umsetzung mit salpetriger Säure	695
1.2.8.3.	Umsetzung mit Ninhydrin	695
1.2.9.	Hinweise auf Nitro- und Nitrosoverbindungen	695
1.2.9.1.	Umsetzung mit Zink und Ammoniumchlorid	695
1.2.9.2.	Umsetzung der <i>aci</i> -Form mit Eisen(III)-chlorid	695
1.2.9.3.	Umsetzung der <i>aci</i> -Form mit salpetriger Säure	696
1.2.10.	Hinweis auf hydrolysierbares Halogen	696
1.2.11.	Hinweis auf Thiole und Thiophenole	696
1.2.11.1.	Umsetzung mit Schwermetallsalzen	696
1.2.11.2.	Umsetzung mit salpetriger Säure	696
1.2.11.3.	Umsetzung mit Dinatriumpentacyanonitrosylferrat(III) (Nitroprussidnatrium)	697
2.	Derivate und Spektren	697
2.1.	Identifizierung von Aminoverbindungen	697
2.1.1.	Primäre und sekundäre Amine	698
2.1.1.1.	Darstellung der Benzamide	698
2.1.1.2.	Darstellung der Benzen- und Toluensulfonamide und Hinsberg-Trennung	698
2.1.1.3.	Darstellung der Pikrate, Pikrolonate und Styphnate	698
2.1.1.4.	Darstellung der Phenylthioharnstoffe	698
2.1.1.5.	Äquivalentmassebestimmung	698
2.1.2.	Tertiäre Amine	702
2.1.2.1.	Darstellung der Pikrate	702
2.1.2.2.	Darstellung der Methoiodide und Methotosylate	702
2.1.2.3.	Äquivalentmassebestimmung	702
2.1.3.	Aminosäuren	704
2.1.3.1.	Darstellung der Benzamide	704
2.1.3.2.	Darstellung der Phenylharnstoffe	704
2.1.3.3.	Papierchromatographie	704

2.2.	Identifizierung von Carbonylverbindungen . . . . .	705
2.2.1.	Aldehyde und Ketone . . . . .	705
2.2.1.1.	Darstellung der Phenylhydrazone . . . . .	706
2.2.1.2.	Darstellung der Semicarbazone . . . . .	706
2.2.1.3.	Darstellung des Dimedonderivats . . . . .	706
2.2.1.4.	Äquivalentmassebestimmung durch Oximtitration . . . . .	706
2.2.2.	Chinone . . . . .	711
2.2.2.1.	Darstellung der Semicarbazone . . . . .	711
2.1.2.2.	Darstellung der Hydrochinondiacetate . . . . .	711
2.2.3.	Monosaccharide . . . . .	712
2.2.3.1.	Darstellung der Osazone . . . . .	712
2.2.4.	Acetale . . . . .	714
2.2.5.	Carbonsäuren . . . . .	714
2.2.5.1.	Darstellung der <i>p</i> -Brom- und <i>p</i> -Phenyl-phenacyl-ester . . . . .	714
2.2.5.2.	Darstellung der Carbonsäureamide . . . . .	714
2.2.5.3.	Darstellung der Carbonsäure- <i>N</i> -benzyl-amide . . . . .	715
2.2.5.4.	Darstellung der Carbonsäureanilide . . . . .	715
2.2.5.5.	Äquivalentmassebestimmung . . . . .	715
2.2.6.	Carbonsäureamide und Nitrile . . . . .	718
2.2.6.1.	Darstellung der Carbonsäuren . . . . .	718
2.2.6.2.	Darstellung der Amine (Bouveault-Blanc-Reduktion) . . . . .	719
2.2.7.	Carbonsäureester . . . . .	719
2.2.7.1.	Darstellung der Carbonsäuren und Alkohole . . . . .	719
2.2.7.2.	Darstellung der 3,5-Dinitro-benzoesäureester . . . . .	719
2.2.7.3.	Darstellung der Carbonsäureamide . . . . .	720
2.3.	Identifizierung von Ethern . . . . .	720
2.3.1.	Etherspaltung mit Iodwasserstoff- bzw. Bromwasserstoffsäure . . . . .	720
2.3.2.	Etherspaltung mit Zinkchlorid/3,5-Dinitro-benzoylchlorid . . . . .	720
2.4.	Identifizierung von Halogenverbindungen . . . . .	721
2.4.1.	Darstellung der Carbonsäureanilide . . . . .	721
2.4.2.	Darstellung der <i>S</i> -Alkyl-thiuroniumpikrate . . . . .	722
2.5.	Identifizierung von Hydroxyverbindungen . . . . .	724
2.5.1.	Primäre und sekundäre Alkohole . . . . .	724
2.5.1.1.	Darstellung der Nitrobenzoesäureester . . . . .	724
2.5.1.2.	Darstellung der Halbestere der 3-Nitro-phthalsäure . . . . .	725
2.5.1.3.	Darstellung der Urethane . . . . .	725
2.5.2.	Tertiäre Alkohole . . . . .	725
2.5.2.1.	Darstellung der <i>S</i> -Alkyl-thiuroniumpikrate . . . . .	725
2.5.2.2.	Äquivalentmassebestimmung . . . . .	725
2.5.3.	Phenole . . . . .	727
2.5.3.1.	Darstellung der Benzoate . . . . .	727
2.5.3.2.	Darstellung der Urethane . . . . .	727
2.5.3.3.	Darstellung der Bromphenole . . . . .	728
2.5.3.4.	Darstellung der Aryloxyessigsäuren . . . . .	728
2.6.	Identifizierung von Kohlenwasserstoffen . . . . .	730
2.6.1.	Alkane und Cycloalkane . . . . .	730
2.6.2.	Aromatische Kohlenwasserstoffe . . . . .	731
2.6.2.1.	Darstellung der Sulfonamide . . . . .	731
2.6.2.2.	Darstellung der <i>o</i> -Aroyl-benzoesäuren . . . . .	731
2.6.2.3.	Darstellung der Nitroderivate . . . . .	731

2.6.2.4. Darstellung der Pikrinsäureaddukte . . . . .	731
2.6.2.5. Oxidation mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure . . . . .	732
2.6.3. Alkene und Alkine . . . . .	733
2.6.3.1. Überführung in die Carbonylverbindungen . . . . .	733
2.6.3.2. Hydratation von Acetylderivaten . . . . .	733
2.7. Identifizierung von Nitro- und Nitrosoverbindungen . . . . .	735
2.7.1. Darstellung der Amine mit Zinn/Salzsäure . . . . .	735
2.7.2. Darstellung der Amine mit Hydrazinhydrat/Raney-Nickel . . . . .	735
2.8. Identifizierung von Sulfanylverbindungen . . . . .	735
2.8.1. Darstellung der 3,5-Dinitro-thiobenzoate . . . . .	735
2.8.2. Darstellung der 2,4-Dinitro-phenylsulfide und deren Oxidation zu Sulfonen . . . . .	735
2.8.3. Äquivalentmassebestimmung . . . . .	735
2.9. Identifizierung von Sulfonsäuren . . . . .	736
2.9.1. Darstellung der S-Benzyl-thiuroniumsulfonate . . . . .	736
2.9.2. Darstellung der Sulfonamide . . . . .	736
2.9.3. Äquivalentmassebestimmung . . . . .	736
3. Trennung von Gemischen . . . . .	738
4. Aufgaben zur Identifizierung und Trennung organisch-chemischer Verbindungen	738
5. Literaturhinweise . . . . .	739
<b>F Eigenschaften, Reinigung und Darstellung wichtiger Reagenzien, Lösungsmittel und Hilfsstoffe (Reagenzienanhang)</b> . . . . .	741
Literaturhinweise . . . . .	762
<b>G Eigenschaften gefährlicher Stoffe (Gefahrstoffanhang)</b> . . . . .	764
Literaturhinweise . . . . .	775
<b>Register</b> . . . . .	777
<b>Maßnahmen zur Ersten Hilfe im Labor:</b> vorderer innerer Buchdeckel	
<b>Bezeichnung besonderer Gefahren (R-Sätze) – Sicherheitsratschläge für gefährliche Chemikalien (S-Sätze):</b> hinterer innerer Buchdeckel	
<b>Beilage</b>	
Tab. A.180: IR-, UV-, NMR- und MS-spektroskopische Daten wichtiger Strukturelemente organischer Verbindungen	