
Inhaltsverzeichnis

1	Einführung in die organische Chemie	1
1.1.	Skizzierung des Gesamtvorhabens ' <i>Aspekte der Organischen Chemie</i> '	1
1.2.	Die Verbindungen der organischen Chemie	3
	1.2.1. Abgrenzung und Einteilung	4
	1.2.2. Dokumentation und Wiedergewinnung von chemischem Wissen	5
	1.2.3. Das 'Literatur-Problem'	6
1.3.	Fazit	8
2	Das Struktur-Modell der klassischen organischen Chemie	11
2.1.	Das Molekül-Konzept	11
2.2.	Molekül-Modelle	12
2.3.	Molekularformel	15
2.4.	Konstitutionsisomerie	15
2.5.	Stereoisomerie	17
	2.5.1. Stereoisomerie bei acyclischen Verbindungen	17
	2.5.2. Stereoisomerie bei cyclischen Verbindungen	21
2.6.	Die Anzahl von Stereoisomeren	21
	2.6.1. Die formale Maximalzahl von Stereoisomeren	21
	2.6.2. Einschränkung der formalen Maximalzahl von Stereoisomeren	23
	2.6.3. Erweiterung der formalen Maximalzahl von Stereoisomeren	29
	2.6.4. Sind sämtliche Ursachen der Stereoisomerie bekannt?	33

2.6.5. Wie man zwischen den verschiedenen Typen von Stereoisomeren unterscheidet	39
2.7. Fazit	39
3 Optische Aktivität, Chiralität und Symmetrie bei Molekülen	43
3.1. Grundlagen	43
3.1.1. Das physikalische Phänomen der optischen Aktivität	43
3.1.2. Chiralität bei Molekülen	45
3.1.3. Symmetrie bei Molekülen	46
3.2. Der <i>Prelog</i>-Katalog der regulären Tetraeder	48
3.2.1. Das Chiralitätszentrum (Das asymmetrische C-Atom)	48
3.2.2. Das Prochiralitätszentrum	49
3.2.3. Das Pseudoasymmetrie-Zentrum	50
3.2.4. <i>meso</i> -Verbindungen und racemische Gemische	50
3.3. Racemisierungen	51
3.3.1. Grundlagen	51
3.3.2. Beispiele	53
3.4. Enantiomerentrennungen	56
3.4.1. Grundlagen	56
3.4.2. Beispiele	57
3.5. Fazit	60
4 Topizität	63
4.1. Bei Atomen oder Atom-Gruppierungen eines Moleküls	63
4.1.1. Grundlagen und Definitionen	63
4.1.2. NMR-Spektroskopische Symmetrie-Analyse	67
4.1.3. Beispiele aus der Praxis	67
4.2. Bei den beiden Ansichten eines Moleküls mit Zentren der Koordinationszahl 3	73
4.3. Fazit	75

5	Konfigurationsanalyse (aufgezeigt am Beispiel der Kohlenhydrate)	77
5.1.	Grundlagen	77
5.2.	Der Stammbaum der Aldosen	78
5.3.	Identifizierung der Aldosen	81
5.3.1.	Stereoisomerie der Zuckersäuren	81
5.3.2.	Eindeutige Konfigurationszuordnung bei Aldotetrosen, -pentosen und -hexosen	83
5.4.	Bedeutung der Monosaccharide	87
5.4.1.	Synthetische Bedeutung	87
5.4.2.	Biologische Bedeutung und Funktion der Kohlenhydrate	87
5.5.	Fazit	89
6	Konformationsanalyse (aufgezeigt am Beispiel der Steroide)	91
6.1.	Bedeutung der Steroide	91
6.1.1.	Bedeutung der Steroide für die chemische Synthese	91
6.1.2.	Biologische Bedeutung der Steroide	91
6.2.	Bedeutung der Konformationsanalyse für die Steroid-Chemie	92
6.3.	Stereostruktur des Cyclohexans und seiner Derivate	93
6.3.1.	Sonderstellung des Cyclohexans in der homologen Reihe gesättigter Carbocyclen: <i>Baeyer</i> -Spannung	93
6.3.2.	Die begünstigte Sessel-Konformation beim Cyclohexan	95
6.3.3.	<i>Pitzer</i> -Spannung	96
6.3.4.	Abschätzung von Energie-Differenzen nach dem Inkrement-Verfahren von <i>Turner</i> : <i>Newman</i> -Spannung	97
6.3.5.	Anellierte und überbrückte Ring-Systeme	103
6.3.6.	Das Energie-Profil des Cyclohexans	108

6.4.	Stereostruktur des Cyclopentans	111
6.5.	Stereostruktur ausgesuchter Cycloalkene	112
	6.5.1. Cyclohexen	112
	6.5.2. Die konfigurationsisomeren Cyclooctene	114
6.6.	Zur Konformation heterocyclischer Systeme	115
	6.6.1. Allgemeines	115
	6.6.2. Konformationsanalyse von Monosacchariden	116
6.7.	Fazit	118
7	Makromolekulare und supramolekulare Chemie	125
7.1.	Definitionen	125
7.2.	Technische Polymere	126
	7.2.1. Konstitution und Konfiguration von Poly(methylen) und Poly(propylen)	126
	7.2.2. Konformation von Poly(methylen), Poly(propylen) und Poly(oxymethylen)	131
7.3.	Stereostrukturelle Aspekte von Biopolymeren	140
	7.3.1. Nucleinsäuren	140
	7.3.2. Polysaccharide	193
	7.3.3. Proteine	203
7.4.	Helicate	227 229
7.5.	Fazit	
8	Das qualitative MO-Modell	239
8.1.	Grenzen für das Struktur-Modell der klassischen organischen Chemie	239
	8.1.1. Die planare Atom-Anordnung der Amid-Gruppe	239
	8.1.2. Anomere Effekte	240
	8.1.3. Die bevorzugte Konformation der Repetiereinheit eines Polynucleotids	242
	8.1.4. Erhöhte Inversionsbarriere bei <i>N</i> -Halogenoaziridinen	242
	8.1.5. Hohe Symmetrie und hohe thermodynamische Stabilität beim Benzol	242

8.2.	Wandel im Weltbild der Physik	243
8.3.	Atom- und Molekül-Orbitale (AOs und MOs)	246
	8.3.1. Einelektronenatome	246
	8.3.2. Mehrelektronenatome	250
	8.3.3. Moleküle	252
8.4.	Deutung der bisher unverständlichen Fälle durch das MO-Modell	276
	8.4.1. Stabilisierung der planaren Amid-Gruppe durch Konjugation	276
	8.4.2. Destabilisierung planarer <i>N</i> -heteroatom-substituierter Aziridine durch Konjugation	279
	8.4.3. Die Ursachen der anomeren Effekte	280
	8.4.4. Die bevorzugte Konformation der Reptiereinheit eines Homo-DNA-Einzelstranges	280
	8.4.5. Annulene	281
	8.4.6. Das 'Benzol-Problem'	282
	8.4.7. Delokalisierung von σ -Elektronen	282
8.5.	Fazit	283
9	Dokumentation und Wiedergewinnung von chemischem Wissen	287
9.1.	<i>Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie</i>	287
	9.1.1. Das gedruckte Handbuch	287
	9.1.2. SANDRA-Programm	289
	9.1.3. <i>Beilstein</i> -ONLINE-Datenbank	290
9.2.	Der <i>Chemical Abstracts Service (CAS)</i> der <i>American Chemical Society (ACS)</i>	291
	9.2.1. Die gedruckten Dienste	291
	9.2.2. Die maschinen-lesbaren Dienste	294
9.3.	Der <i>Science Citation Index</i>	295

10 Die Beschreibung von Molekülen im Rahmen des Struktur-Modells der klassischen organischen Chemie durch Formeln und Namen	297
10.1. Konstitutionsformeln	297
10.2. Konfigurationsformeln	303
10.2.1. Konfigurationsisomere mit stereogenen Zentren	303
10.2.2. Konfigurationsisomere mit stereogenen Doppelbindungen	310
10.2.3. Konfigurationsisomere cyclische Verbindungen	310
10.2.4. Konfigurationsisomere Allene, Alkyliden-cycloalkane und Spiro-Verbindungen	313
10.2.5. Konfigurationsisomere 2,6,2',6'-tetra-substituierte 1,1'-Biphenyl-Derivate	316
10.2.6. Verwendung von Konfigurationsformeln bei der Kennzeichnung von Enantiomeren oder Enantiomerengemischen	316
10.2.7. Konfigurationsbeschreibung aus der Vogelperspektive	317
10.3. Konformationsformeln	318
10.3.1. Graphische Darstellungen	318
10.3.2. Torsionswinkel-Notation von <i>Klyne</i> und <i>Prelog</i>	320
10.3.3. Das Diamantgitter als mnemotechnisches Hilfsmittel zur graphischen Darstellung idealisiert-gestaffelter Konformationen	322
10.3.4. Konformationsbeschreibung aus der Vogelperspektive	324
10.4. Namen und Deskriptoren	324
10.5. Spezielle Verbindungsklassen	325
10.5.1. Steroide	325
10.5.2. Nucleinsäuren	329
10.5.3. Kohlenhydrate	335
10.5.4. Proteine	341

11	Symmetrie-Punktgruppen und Raumgruppen	355
11.1.	Phänomenologische Beschreibung der Molekül-Symmetrie	355
11.1.1.	Symmetrie-Elemente und Symmetrie-Operationen	355
11.1.2.	Die stereographische Projektion	357
11.1.3.	Kombination von Symmetrie-Operationen	360
11.1.4.	Äquivalente Symmetrie-Elemente und Atome	362
11.2.	Gruppentheoretische Beschreibung der Molekül-Symmetrie	363
11.2.1.	Elementare Gruppentheorie	363
11.2.2.	Anwendung auf Symmetrie-Operationen	364
11.2.3.	Punktgruppen	364
11.2.4.	Hierarchie von Punktgruppen	369
11.3.	Kristall-Symmetrie	369
11.3.1.	Einschränkung der Punktgruppen durch das Kristall-Gitter	369
11.3.2.	Erweiterung der Symmetrie-Konzeption durch das Kristall-Gitter	370
11.4.	Irreduzible Darstellungen	373
12	Bestimmung der absoluten Konfiguration	375
12.1.	Bestimmung der absoluten Konfiguration durch anomale Röntgen-Beugung	375
12.2.	Bestimmung der absoluten Konfiguration durch molekulare Erkennung an Kristall-Oberflächen	378
12.2.1.	Über Kristall-Flächen	378
12.2.2.	Gezielte Beeinflussung der Kristall-Morphologie	380
12.2.3.	Direkte Bestimmung der absoluten Konfiguration chiraler Additiv-Moleküle mit Hilfe von enantiopolaren Kristallen	381
13	NMR-Spektroskopie	385
13.1.	Physikalische Grundlagen	385
13.1.1.	Bau der Atom-Kerne	385
13.1.2.	Spin-Quantelung	386
13.1.3.	Energie-Zustände eines Spins im äußeren Magnetfeld	388
13.1.4.	NMR-Spektroskopische Übergänge	388

13.2. Chemische Verschiebung	389
13.2.1. Ab- und Entschirmung der Kerne	389
13.2.2. Einfluß der Elektronendichte	390
13.2.3. Anisotropie der chemischen Verschiebung	391
13.2.4. Topizität und chemische Verschiebung	392
13.2.5. Dynamische Effekte	394
13.3. Skalare Kopplung	399
13.3.1. Physikalische Grundlagen, Zweispin-System	399
13.3.2. Weitere Spin-Systeme, ihre Bezeichnungen und Spektren	401
13.3.3. Konformationsanalyse mit Hilfe von Kopplungen	402
13.4. Distanz-Messungen	403
14 Sonderfall Benzol	409
14.1. Der Konstitutionsvorschlag von <i>Kekulé</i>	409
14.2. Konstitutionsbestimmung bei Benzol-Derivaten	411
14.2.1. Die <i>Körnersche</i> Methode	411
14.2.2. NMR-Spektroskopische Zuordnung	411
14.3. Energie-Betrachtungen	413
14.3.1. Reaktions-, Bildungs- und Bindungs- enthalpien	413
14.3.2. Berechnung von Resonanz-Energien	421
14.4. Annulene	423
14.4.1. Annulene mit $(4n + 2) \pi$ -Elektronen: 'aromatische' Moleküle	423
14.4.2. Annulene mit $4n \pi$ -Elektronen: 'antiaromatische' Moleküle	424
14.4.3. Einige Bemerkungen zum Begriff 'aromatisch'	427
14.5. Die Rolle von Modellen	428

15 Wasserstoff-Brücken	435
15.1. Einleitung	435
15.2. Eigenschaften von Wasserstoff-Brücken	436
15.2.1. Experimenteller Nachweis	436
15.2.2. Struktur und Energie	437
15.2.3. Donor- und Akzeptor-Gruppen	439
15.2.4. Wasserstoff-Brücken in Kristallen	440
15.2.5. Intramolekulare Wasserstoff-Brücken	442
15.2.6. Wasserstoff-Brücken in Proteinen und Nucleinsäuren	443
15.3. Theoretische Ansätze zur Beschreibung von Wasserstoff-Brücken	443
16 Basenpaarung in Biologie und Chemie	447
16.1. Grundlagen	448
16.1.1. Skizze vom Weg zur molekularen Genetik	448
16.1.2. Die <i>Darwin-Mendelsche</i> Theorie der Evolution	449
16.1.3. Das Zentrale Dogma der Molekularbiologie	452
16.2. Zellulärer Informationstransfer	454
16.2.1. Replikation	455
16.2.2. Translation	463
16.2.3. Transkription	468
16.3. Der Genetische Code	469
16.3.1. Entschlüsselung	469
16.3.2. Entartung	471
16.3.3. (Codon/Anticodon)-Wechselbeziehungen	472
16.3.4. Universelle Gültigkeit?	472
16.4. Dokumentation der Evolution durch semantophoretische Moleküle	474
Namensregister	483
Sachregister	485