

# Inhalt

## A Einführung in die Laboratoriumstechnik

<b>1. Hilfsmittel und Methoden zur Durchführung organisch-chemischer Reaktionen</b>	<b>1</b>
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
<b>2. Trennverfahren</b>	<b>33</b>
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 (DC) . . . . .	67
2.7.2.	Säulenflüssigchromatographie . . . . .	70
2.7.3.	Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) . . . . .	72
2.7.4.	Gaschromatographie . . . . .	74
<b>3.</b>	<b>Bestimmung physikalischer Eigenschaften organischer Verbindungen . . . . .</b>	<b>77</b>
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 Strukturklärung mit Hilfe spektroskopischer Methoden . . . . .	118
3.9.	Röntgen-Strukturanalyse . . . . .	119
<b>4.</b>	<b>Aufbewahrung von Chemikalien, Entsorgung gefährlicher Abfälle . . . . .</b>	<b>120</b>
4.1.	Aufbewahrung von Chemikalien . . . . .	120
4.2.	Abfälle und ihre Entsorgung . . . . .	122
<b>5.</b>	<b>Die erste Ausrüstung . . . . .</b>	<b>123</b>
<b>6.</b>	<b>Literaturhinweise . . . . .</b>	<b>124</b>
<b>B</b>	<b>Organisch-chemische Literatur. Protokollführung</b>	
<b>1.</b>	<b>Originalliteratur . . . . .</b>	
1.1.	Fachzeitschriften . . . . .	130
1.2.	Patentschriften . . . . .	130
		131

<b>2. Zusammenfassungen und Übersichten</b>	132
<b>3. Referierende Literatur</b>	134
3.1. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie	134
3.2. Referateorgane	135
3.3. Schnellreferatedienste	137
<b>4. Tabellenbücher</b>	137
<b>5. Nomenklaturrichtlinien</b>	137
<b>6. Durchführung einer Recherche</b>	140
6.1. Recherche über eine definierte chemische Verbindung	140
6.1.1. Vollständige Literaturrecherche	140
6.1.2. Suche nach einer günstigen Darstellungsmöglichkeit	141
6.2. Recherche über Verbindungsklassen	141
6.3. Computergestützte Recherche	142
6.3.1. Suche nach chemischen Verbindungen und ihrer Synthese	145
6.3.2. Struktur-Recherchen	146
6.3.3. Recherche von chemischen Reaktionen	146
<b>7. Protokollführung</b>	147
<b>8. Literaturhinweise</b>	148
<b>C Einige allgemeine Grundlagen</b>	
<b>1. Klassifizierung organisch-chemischer Reaktionen</b>	150
<b>2. Energieänderungen bei chemischen Reaktionen</b>	151
<b>3. Zum zeitlichen Ablauf organisch-chemischer Reaktionen</b>	155
3.1. Folgereaktionen	155
3.2. Konkurrenzreaktionen	156
3.3. Einfluß von Lösungsmitteln auf die Reaktivität	157
3.4. Katalyse	158
<b>4. Säure-Base-Reaktionen</b>	159
<b>5. Einflüsse von Substituenten auf die Elektronendichteverteilung und die Reaktivität organischer Moleküle</b>	162
5.1. Polare Effekte von Substituenten	162
5.2. Quantitative Behandlung von polaren Substituenteneffekten. Hammett-Gleichung	166
5.3. Sterische Effekte	168
<b>6. Zur störungstheoretischen Behandlung der chemischen Reaktivität</b>	169

<b>7. Stereoisomerie</b>	172
7.1. Konformation	172
7.2. <i>cis-trans</i> -Isomerie	175
7.3. Chiralität und Stereoisomerie	176
7.3.1. Enantiomerie	176
7.3.2. Diastereomerie	178
7.3.3. Synthese chiraler Verbindungen	179
7.3.3.1. Racematspaltung	180
7.3.3.2. Stereoselektive Synthese	181
<b>8. Syntheseplanung</b>	183
8.1. Retrosynthese	183
8.2. Schutzgruppen	185
<b>9. Literaturhinweise</b>	186
<b>D Organisch-präparativer Teil<sup>1)</sup></b>	
Zur Benutzung der Arbeitsvorschriften und Tabellen	189
<b>1. Radikalische Substitution</b>	191
1.1. Erzeugung und Stabilität von Radikalen	192
1.2. Reaktionen und Lebensdauer von Radikalen. Radikalkettenreaktionen	194
1.3. Reaktivität und Selektivität bei radikalischen Substitutionen	196
1.4. Radikalische Halogenierungen	200
1.4.1. Chlorierung	200
Photochlorierung von Alkylaromaten 202 – Chlorierung von Kohlenwasserstoffen mit Sulfurylchlorid 203 – Benzhydroximoylchloride durch Chlorierung von Benzaldoximen mit <i>N</i> -Chlor-succinimid 204	
1.4.2. Bromierung	206
Photobromierung von Alkylaromaten 207 – Bromierungen mit <i>N</i> -Bromsuccinimid 208	
1.5. Peroxygenierung	209
Hydroxyperoxide aus Kohlenwasserstoffen 210	
1.6. Weitere radikalische Substitutionsreaktionen	211
1.7. Literaturhinweise	213
<b>2. Nucleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom</b>	214
2.1. Allgemeiner Verlauf und Mechanismus der Reaktion	214
2.1.1. Monomolekulare nucleophile Substitution ( $S_N1$ )	216
2.1.2. Bimolekulare nucleophile Substitution ( $S_N2$ )	217
2.2. Faktoren, die den Verlauf nucleophiler Substitutionen beeinflussen	218
2.2.1. Reaktivität des Substrates $RX$	218
2.2.2. Nucleophilie von Reagenzien	222
2.3. Zur Regioselektivität ambifunktionaler Nucleophile	225
2.4. Reaktionsbedingungen nucleophiler Substitutionen mit anionischen Nucleophilen	226

<sup>1)</sup> Es wird durch kursiv gedruckte Seitenzahlen auf Allgemeine Arbeitsvorschriften hingewiesen.

	2.4.1. Möglichkeiten der Reaktionsführung . . . . .	226
	2.4.2. Phasentransferkatalyse . . . . .	227
2.5.	Nucleophile Substitution an Alkoholen und Ethern . . . . .	229
	2.5.1. Ersatz der Hydroxylgruppe in Alkoholen durch anorganische Säurereste . . . . .	230
	Veresterung von Alkoholen mit Bromwasserstoff 232 – Iodalkane aus Alkoholen, Iod und rotem Phosphor 234	
	2.5.2. Saure Veretherung von Alkoholen. Etherspaltung . . . . .	235
2.6.	Nucleophile Substitution an Alkylhalogeniden, -sulfaten und -sulfonaten . . . . .	237
	2.6.1. Hydrolyse . . . . .	237
	Aldehyde durch Hydrolyse von Benzylidendihalogeniden mit konzentrierter Schwefelsäure 239	
	2.6.2. Synthese von Ethern aus Alkoholaten bzw. Phenolaten. . . . .	240
	Phenoether durch Methylierung mit Dimethylsulfat 241 – Ether durch Williamson-Synthese 243	
	2.6.3. Synthese von Carbonsäureestern. . . . .	244
	Benzoesäureester durch phasentransferkatalysierte Veresterung 245	
	2.6.4. Alkylierung von Ammoniak und Aminen . . . . .	245
	$\alpha$ -Amino-carbonsäure aus $\alpha$ -Halogen-carbonsäuren 248	
	2.6.5. Alkylierung von Phosphorverbindungen . . . . .	249
	2.6.5.1. Alkylierung von tertiären Phosphinen . . . . .	249
	Alkyltriphenylphosphoniumhalogenide 249	
	2.6.5.2. Michaelis-Arbuzov-Reaktion . . . . .	250
	Alkylphosphonsäurediethylester durch Michaelis-Arbuzov- Reaktion 250	
	2.6.6. Alkylierung von Schwefelverbindungen . . . . .	251
	Dialkylsulfide durch Alkylierung von Natriumsulfid 252 – Alkylthiocyanate aus Alkylhalogeniden 253 – Thiole über S-Alkylthiuroniumsalze 255	
	2.6.7. Synthese von Alkylhalogeniden durch Finkelstein-Reaktion . . . . .	255
	Alkylfluoride aus Alkyltosylaten 256	
	2.6.8. Darstellung von Nitroalkanen. . . . .	257
	Nitroalkane und Salpetrigsäureester aus Alkylhalogeniden 258	
	2.6.9. Darstellung von Alkylcyaniden (Kolbe-Nitrilsynthese). . . . .	259
	Nitrile aus Alkylhalogeniden 260	
2.7.	Nucleophile Substitution an substituierten Silanen . . . . .	262
	Trimethylsilylierung von Amino- und Hydroxyverbindungen 263	
2.8.	Literaturhinweise . . . . .	264
<b>3.</b>	<b>Eliminierung unter Bildung von C-C-Mehrfachbindungen . . . . .</b>	<b>266</b>
3.1.	Ionische $\alpha,\beta$ -Eliminierungen . . . . .	266
	3.1.1. Substitution und Eliminierung als Konkurrenzreaktionen. Mechanismus ionischer Eliminierungen . . . . .	267
	3.1.1.1. Monomolekulare Eliminierung . . . . .	269
	3.1.1.2. Bimolekulare Eliminierung . . . . .	270
	3.1.2. Einfluß der Molekularität und der allgemeinen räumlichen Verhältnisse auf die Richtung der Eliminierung . . . . .	271
	3.1.3. Stereoelektronische Verhältnisse und Richtung der Eliminierung. Sterischer Verlauf von Eliminierungen . . . . .	273

3.1.4.	Eliminierung von Wasser aus Alkoholen (Dehydratisierung) und von Alkoholen aus Ethern . . . . .	276
	Saure Dehydratisierung von Alkoholen 278 – Enolether aus Acetalen 279	
3.1.5.	Eliminierung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden . . . . .	280
	Dehydrohalogenierung von Alkylbromiden mit Ethyldicyclohexylamin 282 – Dehydrohalogenierung (Detosylierung) mit Ätzkali/Triglycol 283	
3.1.6.	Eliminierung von Trialkylamin aus quartären Ammoniumbasen (Hofmann-Abbau). . . . .	284
3.2.	Thermische <i>syn</i> -Eliminierungen . . . . .	286
3.3.	$\alpha,\alpha$ -Eliminierung . . . . .	288
3.4.	Literaturhinweise . . . . .	290
<b>4.</b>	<b>Addition an nichtaktivierte C–C-Mehrfachbindungen</b> . . . . .	<b>291</b>
4.1.	Elektrophile Addition an Olefine und Acetylene. . . . .	294
4.1.1.	Mechanismus der elektrophilen Addition . . . . .	294
4.1.2.	Zur Additionsrichtung und zum sterischen Verlauf elektrophiler Additionen. . . . .	295
4.1.3.	Addition von Protonensäuren und Wasser an Olefine und Acetylene . . . . .	298
	Hydratisierung von Acetylenen 300	
4.1.4.	Addition von Halogenen und unterhalogenigen Säuren an Olefine und Acetylene . . . . .	301
	Addition von Brom an Olefine und Acetylene 302	
4.1.5.	Oxymercurierung . . . . .	304
	Herstellung von Alkoholen durch Oxymercurierung 304	
4.1.6.	Epoxidierung und Dihydroxylierung . . . . .	305
	Epoxidierung von Olefinen 306	
4.1.7.	Ozonierung . . . . .	310
4.1.8.	Hydroborierung . . . . .	311
	Herstellung von Alkoholen durch Hydroborierung 312	
4.1.9.	Kationische Oligomerisierung und Polymerisation. . . . .	313
4.2.	Nucleophile Addition . . . . .	315
4.2.1.	Anionische Polymerisation von Olefinen. . . . .	315
4.2.2.	Nucleophile Addition an Acetylene . . . . .	316
	Vinylierung von Alkoholen 316 – Addition von Aminen an Acetylendicarbonsäuredialkylester 318	
4.3.	Radikalische Additions- und Polymerisationsreaktionen . . . . .	319
	Radikalische Addition an Olefine 321	
4.4.	Cycloadditionen . . . . .	326
4.4.1.	[1 + 2]-Cycloadditionen. Addition von Carbenen und Carbenoiden Addition von Dichlorcarben an Olefine 329	328
4.4.2.	[2 + 2]-Cycloadditionen . . . . .	330
4.4.3.	[3 + 2]-Cycloadditionen (1,3-Dipoladditionen) . . . . .	331
	Synthese von 3-(4-Chlorphenyl)- $\Delta^2$ -1,2-oxazolinen und 3-(4-Chlorphenyl)-1,2-oxazolen durch 1,3-Dipolcycloaddition 332	
4.4.4.	[4 + 2]-Cycloadditionen (Diels-Alder-Reaktion) . . . . .	333
	Diels-Alder-Reaktionen 335	

4.5.	Metall- und metallkomplekxkatalysierte Umsetzungen von Olefinen . . . . .	337
4.5.1.	Homogenkatalysierte Reaktionen von Olefinen und Acetylenen. . . . . Wacker-Oxidation von terminalen Olefinen 338	337
4.5.2.	Heterogenkatalysierte Hydrierung . . . . . Katalytische Hydrierungen 346	343
4.6.	Literaturhinweise . . . . .	350
<b>5.</b>	<b>Substitutionen an Aromaten . . . . .</b>	<b>355</b>
5.1.	Elektrophile aromatische Substitution . . . . .	356
5.1.1.	Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution . . . . .	357
5.1.2.	Einfluß von Substituenten auf die Reaktivität des Aromaten und auf den Ort der Zweitsubstitution . . . . .	358
5.1.3.	Nitrierung . . . . . Nitrierung von Aromaten 362	361
5.1.4.	Sulfonierung . . . . . Chlorsulfonierung von Aromaten 367	364
5.1.5.	Halogenierung . . . . . Bromierung von Aromaten mit molekularem Brom 372 – Bromierung desaktivierter Aromaten mit Dibromisocyanur- säure 374	370
5.1.6.	Thiocyanierung (Rhodanierung) . . . . . Einführung der Thiocyanatogruppe 375	375
5.1.7.	Friedel-Crafts-Alkylierung. . . . . Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzen 378	376
5.1.8.	Elektrophile aromatische Substitution durch Carbonylverbindungen 380	380
5.1.8.1.	Friedel-Crafts-Acylierung . . . . . Friedel-Crafts-Acylierungen mit Säurechloriden 383	381
5.1.8.2.	Gattermann-Synthesen . . . . .	385
5.1.8.3.	Vilsmeier-Synthese . . . . . Vilsmeier-Formylierung 386	386
5.1.8.4.	Elektrophile Substitution durch Formaldehyd. . . . . Chlormethylierung von Aromaten 390	388
5.1.8.5.	Sauer katalysierte Reaktionen von Aromaten mit anderen Aldehyden und Ketonen . . . . .	392
5.1.8.6.	C-Alkyl- und C-Aryl-calix[4]resorcinol- und -pyrogallolarene 393 Carboxylierungen . . . . . Carboxylierung von Phenolen 396	395
5.1.9.	Nitrosierung . . . . .	397
5.2.	Nucleophile aromatische Substitution. . . . .	398
5.2.1.	Nucleophile Substitution an aktivierten Aromaten . . . . .	398
5.2.2.	Nucleophile Substitution an nichtaktivierten Aromaten . . . . .	401
5.3.	Metallvermittelte Substitutionen an Aromaten. . . . .	403
5.3.1.	Metallierung von Aromaten . . . . .	404
5.3.2.	Kupplungen von Aryl- mit Organometallverbindungen. . . . .	407
5.3.2.1.	Kupplungen mit alkalimetall- und kupferorganischen Verbindungen . . . . .	408
5.3.2.2.	Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungen . . . . . Sonogashira-Arylierung von Phenylacetylen 410	409

5.3.3.	Heck-Reaktion . . . . .	413
	Arylierung von Acrylamid 415	
5.3.4.	Aryl-Heteroatom-Kupplungen . . . . .	415
5.4.	Literaturhinweise . . . . .	416
<b>6.</b>	<b>Oxidation und Dehydrierung.</b>	
6.1.	Allgemeine Gesetzmäßigkeiten . . . . .	420
6.2.	Oxidation von Methyl- und Methylengruppen . . . . .	423
6.2.1.	Oxidation von Alkylaromaten zu aromatischen Carbonsäuren . . . . .	425
	Aren-carbonsäuren aus Alkylaromaten (Phasentransferkatalyse) 426 – Autoxidation von kernsubstituierten Toluenen zu kernsubstituierten Benzoensäuren 427	
6.2.2.	Oxidation von Alkylaromaten zu Aldehyden und Ketonen . . . . .	429
6.2.3.	Oxidation von aktivierten Methyl- und Methylengruppen zu Carbonylgruppen . . . . .	430
6.2.3.1.	Oxidation mit Selen-dioxid . . . . .	430
	Arylglyoxale (Aryloxoacetaldehyde) und 1,2-Diketone 431	
6.2.3.2.	Willgerodt-Reaktion . . . . .	431
	Thiocarbonsäuremorpholide 432 – Arylessigsäuren 433 – 2-Amino-thiophen-3-carbonsäurederivate 434	
6.3.	Oxidation von primären und sekundären Alkoholen und Aldehyden . . . . .	435
6.3.1.	Oxidation von primären und sekundären Alkoholen zu Aldehyden bzw. Ketonen. . . . .	435
	Oxidation sekundärer Alkohole zu Ketonen mit Dichromat/ Schwefelsäure 436 – Oxidation von Alkoholen und Aldehyden mit Natriumhypochlorit 437 – Oxidation von Alkoholen mit Dimethylsulfoxid/Oxalyldichlorid (Swern-Oxidation) 439	
6.3.2.	Oxidation von primären Alkoholen und Aldehyden zu Carbonsäuren . . . . .	441
	Carbonsäuren aus primären Alkoholen und Olefinen unter Phasentransferkatalyse 441	
6.4.	Chinone durch Oxidation . . . . .	443
6.4.1.	Chinone aus aromatischen Kohlenwasserstoffen . . . . .	443
	Chinone aus Kohlenwasserstoffen mit Chromsäureanhydrid 444	
6.4.2.	Chinone aus substituierten Aromaten. . . . .	445
6.4.3.	Chinonimine durch oxidative Kupplung . . . . .	447
	Azofarbstoffe durch oxidative Kupplung 449	
6.5.	Oxidationen unter C–C-Spaltung. . . . .	450
6.5.1.	Oxidation von C–C-Mehrfachbindungen . . . . .	451
6.5.2.	Glycolspaltung . . . . .	452
6.5.3.	Oxidative Spaltung von sekundären Alkoholen und Ketonen . . . . .	454
	Oxidation von Methylketonen mit Hypobromit 455	
6.6.	Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen und Hydroaromaten. . . . .	456
	Dehydrierung mit Schwefel 458	
6.7.	Literaturhinweise . . . . .	458

<b>7. Reaktionen von Carbonylverbindungen . . . . .</b>	<b>461</b>
7.1. Reaktionen von Carbonylverbindungen mit Heteroatom-Nucleophilen . . . . .	463
7.1.1. Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Aminoverbindungen . . . . .	467
Enamine 469 – Benzaldehyd- <i>E</i> -oxime 472	
7.1.2. Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Wasser und Alkoholen . . . . .	473
Diethylacetale 474 – Ethylenacetale 476	
7.1.3. Reaktionen von Aldehyden und Ketonen zu Thioacetalen und Bisulfitaddukten . . . . .	477
7.1.4. Reaktionen von Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten mit Heteroatom-Nucleophilen . . . . .	478
7.1.4.1. Darstellung von Estern durch Alkoholylse von Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten . . . . .	480
Veresterung von Carbonsäuren 481 – Essigsäureester aus Acetanhydrid 483	
7.1.4.2. Darstellung von Säureamiden durch Aminolylse von Carbonsäuren und ihren Derivaten . . . . .	487
3-Amino-1-aryl-pyrazol-5-onen 488	
7.1.4.3. Hydrolyse von Carbonsäurederivaten . . . . .	494
Malonsäurediethylester 495 – Ketonspaltung von $\beta$ -Oxo-carbonsäureestern 497 – Decarboxylierung substituierter Malonsäuren 497	
7.1.4.4. Acidolylse von Carbonsäuren und ihren Derivaten . . . . .	500
Carbonsäurechloride 504	
7.1.5. Addition von Nucleophilen an Nitrile . . . . .	505
Carbonsäuren durch Hydrolyse von Nitrilen 506	
7.1.6. Addition von Nucleophilen an spezielle Carbonylverbindungen . . . . .	508
7.1.7. Thionierung von Carbonylverbindungen . . . . .	512
Thiocarbonsäureamide 512	
7.2. Reaktionen von Carbonylverbindungen mit Kohlenstoff-Nucleophilen . . . . .	513
7.2.1. Reaktionen von Carbonylverbindungen mit CH-aciden Verbindungen. . . . .	515
7.2.1.1. Anlagerung von Blausäure an Aldehyde und Ketone . . . . .	518
$\alpha$ -Hydroxy-carbonitrile (Cyanhydrine) 518 – $\alpha$ -Aminosäure nach Strecker 520	
7.2.1.2. Ethinylierung von Carbonylverbindungen . . . . .	522
Ethinylierung von Ketonen 522	
7.2.1.3. Aldolreaktion . . . . .	524
Aldolisierungen 526 – 2,3-Epoxy-propannitrile 532	
7.2.1.4. Knoevenagel-Reaktion . . . . .	533
Knoevenagel-Cope und Knoevenagel-Doebner-Reaktion 533	
7.2.1.5. Mannich-Reaktion . . . . .	536
$\alpha$ -Dialkylaminomethyl-ketone 537	
7.2.1.6. Acyloinkondensation und Umpolung . . . . .	539
Acyloinkondensation aromatischer Aldehyde 540	
7.2.1.7. Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Alkylphosphonsäureestern und Alkyliidenphosphoranen . . . . .	542
7.2.1.7.1. Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion (HWE-Reaktion) . . . . .	542

	Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion mit Benzylphosphonsäurediethylester 542	
	7.2.1.7.2. Wittig-Reaktion	543
	Olefine durch Wittig-Reaktion 545	
7.2.1.8.	Esterkondensation . . . . .	546
	Esterkondensation und die Glycidestersynthese nach Darzens 550 – Decarbonylierung von Oxobernsteinsäure- und 2,4-Dioxo-carbonsäureestern 553 – Kondensation von Orthoameisensäuretriethylester mit methylenaktiven Verbindungen 553	
7.2.1.9.	Esterspaltung und Säurespaltung von $\beta$ -Dicarbonylverbindungen . . . . .	555
	Esterspaltung von Acylacetessigestern 556 – Säurespaltung von $\alpha$ -Acyl-ketonen 557	
7.2.1.10.	Reaktion von Carbonsäurechloriden mit $\beta$ -Dicarbonyl- verbindungen . . . . .	557
	Acylierung von $\beta$ -Dicarbonylverbindungen 558	
7.2.1.11.	Addition von CH-aciden Verbindungen an Heterocumulene . . . . .	559
	Addition von Heterocumulenen an methylenaktive Verbindungen 560	
7.2.1.12.	Polymethinkondensation . . . . .	561
	Herstellung von Tri- und Pentamethincyaninen 562	
7.2.2.	Reaktionen von Carbonylverbindungen mit Organometallverbindungen. . . . .	563
	Alkohole und Carbonsäuren über Grignard-Verbindungen 568	
7.3.	Reduktion von Carbonylverbindungen . . . . .	572
7.3.1.	Reduktion von Carbonylverbindungen durch H-Nucleophile . . . . .	574
7.3.1.1.	Reduktion von Carbonylverbindungen durch Aluminium- und Borhydride. . . . .	574
	Reduktionen mit Lithiumaluminiumhydrid 576	
7.3.1.2.	Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion und Oppenauer- Oxidation. . . . .	578
	Reduktion von Ketonen und Aldehyden nach Meerwein- Ponndorf-Verley 579	
7.3.1.3.	Reaktionen nach Cannizzaro und Claisen-Tishchenko. . . . .	581
	Gekreuzte Cannizzaro-Reaktion 582	
7.3.1.4.	Leuckart-Wallach-Reaktion . . . . .	583
	Leuckart-Wallach-Reaktion mit Aldehyden 584	
7.3.1.5.	Enzymatische Reduktion . . . . .	585
7.3.1.6.	Wolff-Kizhner-Reduktion. . . . .	585
	Wolff-Kizhner-Reduktion von Ketonen 586	
7.3.2.	Katalytische Hydrierung von Carbonylverbindungen . . . . .	588
	Katalytische Hydrierung von Ketonen, Aldehyden, Nitrilen, Oximen und Azomethinen 589 – Katalytische reduktive Aminierung von Aldehyden und Ketonen 591	
7.3.3.	Reduktion von Carbonylverbindungen durch unedle Metalle und niedervalente Metallverbindungen . . . . .	592
	Bouveault-Blanc-Reduktion von Estern und Nitrilen 595	
7.4.	Reaktionen vinyloger Carbonylverbindungen und anderer vinyloger Systeme . . . . .	598

7.4.1.	Reaktionen vinyloger Elektronenacceptorverbindungen – $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen . . . . .	600
7.4.1.1.	Addition von Aminen an vinyloge Carbonylverbindungen . . . . . Allgemeine Arbeitsvorschrift 601 – Chinoline nach Skraup 602	601
7.4.1.2.	Addition von Wasser, Halogenwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Alkoholen und Thiolen an vinyloge Carbonylverbindungen . . . . .	603
7.4.1.3.	Addition von CH-aciden Verbindungen an vinyloge Carbonylverbindungen (Michael-Addition) . . . . .	604
7.4.1.4.	Addition von Säureamiden an vinyloge Carbonylverbindungen . . . . .	610
7.4.1.5.	Substitutionsreaktionen an vinylogem Carbonylverbindungen . . . . .	610
	Amino-pyrazol-4-carbonsäurederivate 611	
7.4.2.	Reaktionen vinyloger Elektronendonatorverbindungen – Enolate, Enole, Enoether, Enamine . . . . .	612
7.4.2.1.	Alkylierung von Carbonylverbindungen . . . . .	613
	Alkylierung von $\beta$ -Dicarbonylverbindungen 614 – Alkylierung von Benzylcyaniden unter Phasentransfer- bedingungen 617	
7.4.2.2.	Halogenierung von Carbonylverbindungen . . . . .	618
	$\alpha$ -Brom-carbonsäuren 619 – Phenacylbromide 619	
7.4.2.3.	Acylierung und Alkylierung von Enaminen . . . . .	620
	$\beta$ -Diketone durch Acylierung von Enaminen 622	
7.5.	Literaturhinweise . . . . .	623
<b>8.</b>	<b>Reaktionen weiterer heteroanaloger Carbonylverbindungen . . . . .</b>	<b>630</b>
8.1.	Reduktion von Nitroverbindungen und Nitrosoverbindungen . . . . . Katalytische Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen 634	633
8.2.	Reaktionen der salpetrigen Säure . . . . .	637
8.2.1.	Reaktionen der salpetrigen Säure mit Aminoverbindungen . . . . . Lösungen diazotierter aromatischer Amine 640	637
8.2.2.	Reaktionen der salpetrigen Säure mit Alkoholen (Veresterung) . . . . .	641
8.2.3.	Reaktionen der salpetrigen Säure mit CH-aciden Verbindungen . . . . .	642
8.3.	Reaktionen der Diazoniumsalze . . . . .	643
8.3.1.	Verkochung und Reduktion . . . . . Verkochung von Diazoniumsalzlösungen zu Phenolen 644 – Arylhydrazine 645	643
8.3.2.	Sandmeyer-Reaktionen. . . . . Chlorarene, Bromarene und Iodarene sowie aromatische Nitrile nach Sandmeyer 648	646
8.3.3.	Azokupplung, Azofarbstoffe . . . . . Azokupplung 651	649
8.4.	Aliphatische Diazoverbindungen . . . . .	654
8.4.1.	Darstellung von Diazoalkanen . . . . .	654
8.4.2.	Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen. . . . .	655

8.4.2.1.	Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen mit Protonensäuren . . . . .	655
	Methylierung von Carbonsäuren und Phenolen mit Diazomethan 656	
8.4.2.2.	Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen mit Carbonylverbindungen . . . . .	657
	Diazoketone und deren Überführung in Halogenketone 658	
8.5.	Reaktionen der Sulfonsäurederivate . . . . .	659
	Thiophenole 661 – <i>p</i> -Toluensulfonsäurealkylester 662 – Sulfonsäureamide 664	
8.6.	Literaturhinweise . . . . .	665
<b>9.</b>	<b>Umlagerungen</b> . . . . .	667
9.1.	[1,2]-Umlagerungen . . . . .	668
9.1.1.	Nucleophile [1,2]-Umlagerungen am Kohlenstoffatom . . . . .	670
9.1.1.1.	Pinacolon-Umlagerung . . . . .	670
	Aldehyde und Ketone durch Pinacolonumlagerung 671	
9.1.1.2.	Wagner–Meerwein-Umlagerung . . . . .	673
9.1.1.3.	Wolff-Umlagerung . . . . .	674
	Carbonsäureester aus Diazoketonen 675	
9.1.2.	Umlagerungen am Stickstoffatom . . . . .	676
9.1.2.1.	Hofmann-Abbau . . . . .	676
	Amine aus Säureamiden 677	
9.1.2.2.	Curtius-Abbau . . . . .	678
	Isocyanate aus Carbonsäuren 678	
9.1.2.3.	Schmidt-Reaktion . . . . .	679
	Allgemeine Arbeitsvorschrift 680	
9.1.2.4.	Beckmann-Umlagerung . . . . .	681
9.1.3.	Umlagerungen am Sauerstoffatom . . . . .	682
9.2.	[3,3]-Umlagerungen . . . . .	684
	Fischer-Indolsynthese (Phenylhydrazone nach Japp-Klingemann) 687	
9.3.	Literaturhinweise . . . . .	688

## E Identifizierung organischer Substanzen

<b>1.</b>	<b>Vorproben und Prüfung auf funktionelle Gruppen</b> . . . . .	691
1.1.	Vorproben . . . . .	692
1.1.1.	Äußere Erscheinung der Substanz . . . . .	692
1.1.2.	Bestimmung physikalischer Konstanten . . . . .	693
1.1.3.	Brenn- und Glühprobe . . . . .	693
1.1.4.	Nachweis der Elemente . . . . .	693
1.1.5.	Bestimmung der Löslichkeit . . . . .	695
1.2.	Prüfung auf funktionelle Gruppen . . . . .	696
1.2.1.	Hinweise auf ungesättigte Verbindungen . . . . .	697
1.2.1.1.	Umsetzung mit Brom . . . . .	697
1.2.1.2.	Umsetzung mit Permanganat . . . . .	697
1.2.2.	Hinweise auf Aromaten . . . . .	698
1.2.2.1.	Umsetzung mit Salpetersäure . . . . .	698
1.2.2.2.	Umsetzung mit Chloroform und Aluminiumchlorid . . . . .	698

1.2.3.	Hinweis auf stark reduzierende Substanzen (Umsetzung mit ammoniakalischer Silbersalzlösung) . . . . .	698
1.2.4.	Hinweise auf Aldehyde und Ketone . . . . .	699
1.2.4.1.	Umsetzung mit Dinitrophenylhydrazin . . . . .	699
1.2.4.2.	Umsetzung mit Fehlingscher Lösung. . . . .	699
1.2.4.3.	Umsetzung mit fuchsinschwefliger Säure (Schiffsches Reagens) . . . . .	699
1.2.5.	Hinweise auf Alkohole, Phenole, Enole . . . . .	699
1.2.5.1.	Umsetzung mit Cerammoniumnitrat-Reagens . . . . .	699
1.2.5.2.	Umsetzung mit Eisen(III)-chlorid . . . . .	700
1.2.5.3.	Umsetzung mit Kupfer(II)-Salzen . . . . .	700
1.2.5.4.	Umsetzung mit Zinkchlorid/Salzsäure (Lukas-Reagens) . . . . .	700
1.2.5.5.	Umsetzung mit Deniges-Reagens. . . . .	701
1.2.6.	Iodoformprobe (Umsetzung mit Natriumhypoiodid) . . . . .	701
1.2.7.	Hinweise auf alkalisch hydrolysierbare Verbindungen . . . . .	701
1.2.7.1.	Umsetzung mit wäßriger Natronlauge (Rojahn-Probe) . . . . .	701
1.2.7.2.	Umsetzung mit Hydroxylamin (Hydroxamsäuretest) . . . . .	702
1.2.7.3.	Umsetzung mit konzentrierter Kalilauge . . . . .	702
1.2.8.	Hinweise auf Amine. . . . .	702
1.2.8.1.	Umsetzung mit Chloroform (Isocyanidprobe) . . . . .	702
1.2.8.2.	Umsetzung mit salpetriger Säure . . . . .	703
1.2.8.3.	Umsetzung mit Ninhydrin . . . . .	703
1.2.9.	Hinweise auf Nitro- und Nitrosoverbindungen . . . . .	703
1.2.9.1.	Umsetzung mit Zink und Ammoniumchlorid . . . . .	703
1.2.9.2.	Umsetzung der aci-Form mit Eisen(III)-chlorid . . . . .	703
1.2.9.3.	Umsetzung der aci-Form mit salpetriger Säure . . . . .	704
1.2.10.	Hinweis auf hydrolysierbares Halogen . . . . .	704
1.2.11.	Hinweise auf Thiole und Thiophenole . . . . .	704
1.2.11.1.	Umsetzung mit Schwermetallsalzen . . . . .	704
1.2.11.2.	Umsetzung mit salpetriger Säure . . . . .	704
1.2.11.3.	Umsetzung mit Dinatriumpentacyanonitrosylferrat(III) (Nitroprussidnatrium) . . . . .	705
<b>2.</b>	<b>Derivate und Spektren . . . . .</b>	<b>705</b>
2.1.	Identifizierung von Aminoverbindungen. . . . .	706
2.1.1.	Primäre und sekundäre Amine . . . . .	706
2.1.1.1.	Darstellung der Benzamide . . . . .	706
2.1.1.2.	Darstellung der Benzen- und Toluensulfonamide und Hinsberg-Trennung. . . . .	706
2.1.1.3.	Darstellung der Pikrate, Pikrolonate und Styphnate . . . . .	706
2.1.1.4.	Darstellung der Phenylthioharnstoffe . . . . .	706
2.1.1.5.	Äquivalentmassebestimmung . . . . .	706
2.1.2.	Tertiäre Amine . . . . .	710
2.1.2.1.	Darstellung der Pikrate . . . . .	710
2.1.2.2.	Darstellung der Methoiodide und Methotosylate . . . . .	710
2.1.2.3.	Äquivalentmassebestimmung . . . . .	712
2.1.3.	Aminosäuren . . . . .	712
2.1.3.1.	Darstellung der Benzamide . . . . .	712
2.1.3.2.	Darstellung der Phenylharnstoffe. . . . .	712
2.1.3.3.	Papierchromatographie . . . . .	712

2.2.	Identifizierung von Carbonylverbindungen	713
2.2.1.	Aldehyde und Ketone	713
2.2.1.1.	Darstellung der Phenylhydrazone	714
2.2.1.2.	Darstellung der Semicarbazone	714
2.2.1.3.	Darstellung des Dimedonderivats	714
2.2.1.4.	Äquivalentmassebestimmung durch Oximtitration	714
2.2.2.	Chinone	719
2.2.2.1.	Darstellung der Semicarbazone	719
2.2.2.2.	Darstellung der Hydrochinondiacetate	719
2.2.3.	Monosaccharide	720
2.2.3.1.	Darstellung der Osazone	720
2.2.4.	Acetale	722
2.2.5.	Carbonsäuren	722
2.2.5.1.	Darstellung der <i>p</i> -Brom- und <i>p</i> -Phenyl-phenacyl-ester	722
2.2.5.2.	Darstellung der Carbonsäureamide	722
2.2.5.3.	Darstellung der Carbonsäure- <i>N</i> -benzyl-amide	723
2.2.5.4.	Darstellung der Carbonsäureanilide	723
2.2.5.5.	Äquivalentmassebestimmung	723
2.2.6.	Carbonsäureamide und Nitrile	726
2.2.6.1.	Darstellung der Carbonsäuren	726
2.2.6.2.	Darstellung der Amine (Bouveault-Blanc-Reduktion)	727
2.2.7.	Carbonsäureester	727
2.2.7.1.	Darstellung der Carbonsäuren und Alkohole	727
2.2.7.2.	Darstellung der 3,5-Dinitro-benzoesäureester	727
2.2.7.3.	Darstellung der Carbonsäureamide	728
2.3.	Identifizierung von Ethern	728
2.3.1.	Etherspaltung mit Iodwasserstoff- bzw. Bromwasserstoffsäure	728
2.3.2.	Etherspaltung mit Zinkchlorid/3,5-Dinitro-benzoylchlorid	728
2.4.	Identifizierung von Halogenverbindungen	729
2.4.1.	Darstellung der Carbonsäureanilide	729
2.4.2.	Darstellung der <i>S</i> -Alkyl-thiuroniumpikrate	730
2.5.	Identifizierung von Hydroxyverbindungen	732
2.5.1.	Primäre und sekundäre Alkohole	732
2.5.1.1.	Darstellung der Nitrobenzoesäureester	732
2.5.1.2.	Darstellung der Halbestere der 3-Nitro-phthalsäure	733
2.5.1.3.	Darstellung der Urethane	733
2.5.2.	Tertiäre Alkohole	733
2.5.2.1.	Darstellung der <i>S</i> -Alkyl-thiuroniumpikrate	733
2.5.2.2.	Äquivalentmassebestimmung	733
2.5.3.	Phenole	735
2.5.3.1.	Darstellung der Benzoate	735
2.5.3.2.	Darstellung der Urethane	735
2.5.3.3.	Darstellung der Bromphenole	736
2.5.3.4.	Darstellung der Aryloxyessigsäuren	736
2.6.	Identifizierung von Kohlenwasserstoffen	738
2.6.1.	Alkane und Cycloalkane	738
2.6.2.	Aromatische Kohlenwasserstoffe	739
2.6.2.1.	Darstellung der Sulfonamide	739
2.6.2.2.	Darstellung der <i>o</i> -Aroyl-benzoesäuren	739
2.6.2.3.	Darstellung der Nitroderivate	739
2.6.2.4.	Darstellung der Pikrinsäureaddukte	739

2.6.2.5. Oxidation mit Permanganat oder Chromsäure . . . . .	740
2.6.3. Alkene und Alkine . . . . .	741
2.6.3.1. Überführung in die Carbonylverbindungen . . . . .	741
2.6.3.2. Hydratation von Acetylendervivaten . . . . .	741
2.7. Identifizierung von Nitro- und Nitrosoverbindungen . . . . .	743
2.7.1. Darstellung der Amine mit Zinn/Salzsäure . . . . .	743
2.7.2. Darstellung der Amine mit Hydrazinhydrat/Raney-Nickel. . . . .	743
2.8. Identifizierung von Sulfanylverbindungen . . . . .	743
2.8.1. Darstellung der 3,5-Dinitro-thiobenzoate . . . . .	743
2.8.2. Darstellung der 2,5-Dinitro-phenylsulfide und deren Oxidation zu Sulfonen . . . . .	743
2.8.3. Äquivalentmassebestimmung. . . . .	743
2.9. Identifizierung von Sulfonsäuren . . . . .	744
2.9.1. Darstellung der <i>S</i> -Benzyl-thiuroniumsulfonate . . . . .	745
2.9.2. Darstellung der Sulfonamide . . . . .	745
2.9.3. Äquivalentmassebestimmung. . . . .	745
<b>3. Trennung von Gemischen . . . . .</b>	<b>746</b>
<b>4. Aufgaben zur Identifizierung und Trennung organisch-chemischer Verbindungen . . . . .</b>	<b>746</b>
<b>5. Literaturhinweise . . . . .</b>	<b>747</b>
<b>F Eigenschaften, Reinigung und Darstellung wichtiger Reagenzien, Lösungsmittel und Hilfsstoffe (Reagenzienanhang) . . . . .</b>	<b>749</b>
Literaturhinweise . . . . .	770
<b>G Eigenschaften gefährlicher Stoffe (Gefahrstoffanhang) . . . . .</b>	<b>771</b>
Literaturhinweise . . . . .	782
<b>Register . . . . .</b>	<b>785</b>
<b>Maßnahmen zur Ersten Hilfe im Labor: vorderer innerer Buchdeckel</b>	
<b>Bezeichnung besonderer Gefahren (R-Sätze) – Sicherheitsratschläge für gefährliche Chemikalien (S-Sätze): hinterer innerer Buchdeckel</b>	
<b>Beilage</b>	
Tabelle A.180: IR-, UV-, NMR- und MS-spektroskopische Daten wichtiger Strukturelemente organischer Verbindungen	