

Inhaltsverzeichnis

1	Chemische Bindung in organischen Molekülen	1	2.5.1	Alkane aus Erdgas, Erdöl und Kohle	32
1.1	Einführung	1	2.5.2	Treibstoffherstellung	33
1.2	Energie	1	2.6	Darstellung von Alkanen	34
1.3	Atomorbitale	1	2.6.1	Katalytische Hydrierung der Alkene	34
1.3.1	s-Orbitale	2	2.6.2	Reduktion von Halogenalkanen	34
1.3.2	p-Orbitale	3	2.6.3	Alkylierung metallorganischer Verbindungen	35
1.3.3	Elektronenspin und PAULI-Prinzip	4	2.6.4	KOLBE-Elektrolyse	36
1.3.4	Elektronenkonfiguration leichter Atome	4	2.7	Reaktionen	36
1.4	Molekülorbitale und kovalente Bindung	5	2.7.1	Vollständige Oxidation (Verbrennung)	37
1.4.1	Arten der chemischen Bindung	5	2.7.2	Partielle Oxidation	38
1.4.2	Überlappung von Atomorbitalen	5	2.7.3	Autoxidation	38
1.4.3	σ - und π -Molekülorbitale	7	2.7.4	Photohalogenierung	39
1.5	Bindungsdaten	8	2.7.5	Photosulfochlorierung	40
1.6	Hybridisierung der Atomorbitale des Kohlenstoffs	8	2.7.6	Nitrierung von Alkanen	40
1.7	Kovalente Bindung in einfachen organischen Molekülen	11	3	Radikalische Substitution	41
1.7.1	CH-Bindungen des Methans	11	3.1	Mechanismus der Chlorierung des Methans	41
1.7.2	CC-Einfachbindung	12	3.2	Energetische Betrachtung der Photohalogenierung	43
1.7.3	CC-Doppelbindung	12	3.2.1	Aktivierungsenergie und Reaktionswärme	43
1.7.4	CC-Dreifachbindung	14	3.2.2	Startreaktion	43
1.8	Reaktive Zwischenstufen	15	3.2.3	Übergangszustände der Kettenreaktionsschritte	44
1.8.1	Methyl-Radikal	15	3.3	Reaktionsgeschwindigkeit	46
1.8.2	Methyl-Ionen	16	3.3.1	Äußere Einflüsse	46
1.8.3	Carbene	17	3.3.2	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Photohalogenierung	47
1.9	Bindung in Ammoniak und Wasser	18	3.3.3	Relative Reaktionsgeschwindigkeiten der Photohalogenierung	48
1.10	Polarität kovalenter Bindungen	18	3.4	Regioselektivität der Monohalogenierung	48
1.10.1	Elektronegativität	18	3.5	Relative Stabilität von Alkyl-Radikalen	49
1.10.2	Dipolmomente von Molekülen	18	3.5.1	Relative Stabilität und Energiegehalt	49
1.10.3	Polarität von Verbindungen	19	3.5.2	Modelle zur Erklärung	50
1.11	Intramolekulare und intermolekulare Wechselwirkungen	20	3.6	Mechanismen weiterer radikalischer Substitutionen	51
1.11.1	Intramolekulare Wechselwirkung	20	4	Alkene	53
1.11.2	Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Wasserstoffbrücken	20	4.1	Nomenklatur und Konstitutionsisomerie der Alkene	53
1.11.3	Ionen-Dipol-Wechselwirkung	21	4.2	Geometrie und Molekül-Orbital-Modell	54
1.11.4	VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung	21	4.3	Relative Konfiguration, Konfigurationsisomerie	55
1.12	Physikalische Eigenschaften, Acidität und Basizität	22	4.3.1	(Z,E)-Isomere Alkene	55
1.12.1	Kristallgitter	22	4.3.2	Physikalische Eigenschaften von (Z,E)-Isomeren	56
1.12.2	Schmelzpunkt, Siedepunkt, Löslichkeit	22	4.4	Darstellung	56
1.12.3	Säuren und Basen, Elektrophile und Nucleophile	23	4.4.1	Pyrolytische Dehydrierung und Spaltung von Alkanen (Cracking)	56
2	Alkane	24	4.4.2	Partielle Hydrierung von Alkinen	57
2.1	Homologe Reihe, Konstitution, Nomenklatur	24	4.4.3	Alkenbildende β -Eliminierungen	57
2.1.1	Homologe Reihe und Molekülmodelle der Alkane	24	4.4.4	Dehalogenierung von 1,2-Dihalogenalkanen	59
2.1.2	Konstitutionsisomerie	26	4.4.5	Reduktive Kupplung von Carbonyl-Verbindungen: McMURRY-Reaktion	59
2.1.3	Nomenklatur	27	4.4.6	Carbonyl-Alkenylierungen	59
2.2	Physikalische Eigenschaften	29			
2.3	Molekülbau	30			
2.4	Konformation	30			
2.5	Industrielle Gewinnung der Alkane	32			

4.5	Reaktionen.....	60	7.4.3	Doppelte Dehalogenierung von Tetrahalogen-alkanen.....	64
4.5.1	Addition von Wasserstoff (Katalytische Hydrierung).....	60	7.4.4	Alkinylierung von Halogenalkanen.....	90
4.5.2	Addition von Boran (Hydroborierung).....	62	7.5	Reaktionen.....	90
4.5.3	Addition von Halogen (Halogenierung).....	63	7.5.1	CH-Acidität, Bildung von Alkyniden.....	90
4.5.4	Elektrophile Addition von Halogenwasserstoff (Hydrohalogenierung).....	63	7.5.2	Hydrierung.....	91
4.5.5	Elektrophile Addition von Wasser (Hydratisierung).....	64	7.5.3	Elektrophile Additionen.....	91
4.5.6	cis-Dihydroxylierung mit Osmiumtetroxid und Permanganat.....	64	7.5.4	REPPE-Synthesen.....	93
4.5.7	trans-Dihydroxylierung über Oxirane.....	65	7.5.5	Dimersierung von Ethin.....	94
4.5.8	1,3-dipolare Cycloaddition von Ozon (Ozonolyse).....	65	7.5.6	Cyclooligomerisierungen.....	94
4.5.9	Radikalische Addition und Substitution.....	66	7.5.7	BERGMAN-Cyclisierung von Endiinen.....	94
4.5.10	HECK-Reaktion.....	67	7.5.8	[2+2+1]-Cycloaddition (PAUSON-KHAND-Reaktion).....	95
4.5.11	En-Reaktion.....	68	7.5.9	Isomerisierungen.....	95
4.5.12	Dimersierung, Polymerisation.....	68	7.5.10	Oxidative Kupplung terminaler Alkine (GLASER-Kupplung).....	96
5	Eliminierung und Addition.....	70	7.5.11	Oxidative Spaltungen.....	96
5.1	Eliminierende Verbindungen, Abgangsgruppen.....	70	7.6	Natürliche Alkine.....	96
5.2	Mechanismen Alken-bildender Eliminierungen.....	70	8	Cycloalkane.....	97
5.2.1	Dehydratisierung von Alkoholen als monomolekulare β -Eliminierung.....	70	8.1	Klassifizierung und Nomenklatur der Cycloalkane.....	97
5.2.2	Bimolekulare β -Eliminierung (E2-Mechanismus).....	75	8.2	Physikalische Eigenschaften.....	98
5.3	Stereoselektivität Alken-bildender β -Eliminierungen.....	76	8.3	Konformation und Stabilität.....	98
5.3.1	E1-Eliminierungen.....	76	8.3.1	Cyclopropan.....	98
5.3.2	E2-Eliminierungen.....	76	8.3.2	Cyclobutan.....	99
5.4.1	Mechanismus.....	77	8.3.3	Cyclopentan.....	101
5.4.2	Reaktivität der Alkene.....	78	8.3.4	Cyclohexan.....	101
5.4.3	Regioselektivität der Addition.....	78	8.3.5	Mittlere und große Ringe.....	104
5.4.4	Umlagerungen bei Additionen.....	79	8.4	Konfigurationsisomerie der Cycloalkane.....	104
5.4.5	Stereoselektivität von Additionen.....	80	8.4.1	Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan.....	104
6	Diene.....	81	8.4.2	Cyclohexan.....	105
6.1	Kumulation und Konjugation von Doppelbindungen.....	81	8.4.3	cis- und trans-Decalin.....	106
6.2	Struktur des 1,3-Butadiens.....	81	8.5	Verbrennungswärmen.....	107
6.2.1	Strukturdaten.....	81	8.6	Cycloalkan-Synthesen.....	107
6.2.2	Molekülorbital-Modell, Mesomerie und thermodynamische Stabilität.....	81	8.6.1	Dreiring-Synthesen.....	107
6.3	Konformation des 1,3-Butadiens.....	83	8.6.2	Vierring-Synthesen.....	109
6.4	Darstellung.....	84	8.6.3	Fünfring-Synthesen.....	110
6.4.1	Synthese konjugierter Diene.....	84	8.6.4	Sechsring-Synthesen.....	110
6.4.2	Synthese kumulierter Diene.....	85	8.6.5	Siebenring-Synthesen.....	112
6.5	Reaktionen konjugierter Diene.....	85	8.6.6	Synthese mittlerer und großer Ringe.....	112
6.5.1	Elektrophile 1,2- und 1,4-Addition.....	85	8.7	Reaktionen.....	114
6.5.2	Radikalische Addition.....	86	8.7.1	Ringöffnungen.....	114
6.5.3	1,3-Dien-Polymerisation.....	87	8.7.2	Ringweiterungen.....	115
6.5.4	[4+2]-Cycloaddition (DIELS-ALDER-Reaktion).....	87	8.7.3	Transannuläre Reaktionen mittlerer Ringe.....	116
6.5.5	[4+1]-Cycloaddition.....	87	8.7.4	Valenzisomerisierungen, Valenzautomere.....	116
7	Alkine.....	88	8.8	Reizvolle Ringe.....	117
7.1	Nomenklatur, Konstitutionsisomerie.....	88	9	Benzen und Aromatizität.....	118
7.2	Molekülgeometrie.....	88	9.1	Die Struktur des Benzens.....	118
7.3	Eigenschaften.....	88	9.2	Hydrierwärme und Mesomeneenergie des Benzens.....	120
7.4	Darstellung.....	89	9.3	Valenzstrich-Formeln des Benzens.....	121
7.4.1	Ethin-Synthesen.....	89	9.4	Molekülorbital-Modell des Benzens.....	122
7.4.2	Doppelte Dehydrohalogenierung von Dihalogenalkanen.....	64	9.5	Benzen-Formel.....	123
			9.6	Die HUCKEL-Regel.....	123
			9.7	Aromatische Verbindungen, Überblick.....	125
			10	Benzoide Aromaten.....	127
			10.1	Nomenklatur benzoider Aromaten.....	127
			10.1.1	Monosubstituierte Benzene.....	127

10.1.2	Mehrfach substituierte Benzene	127	11.2	Mechanismen nucleophiler Substitutionen am Aromaten	166
10.2	Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe	128	11.2.1	Nucleophile Substitutionen an Arylhalogeniden	166
10.2.1	Aus Steinkohle	128	11.2.2	Mechanismus der bimolekularen nucleophilen Substitution am Aromaten	168
10.2.2	Aus Erdöl	128	11.2.3	Monomolekulare nucleophile Substitution am Aromaten	170
10.3	Eigenschaften	129	11.3	Eliminierungs-Additions-Mechanismus	171
10.4	Benzen-Derivate durch elektrophile Substitution	129	11.3.1	Mechanismus der Aminierung des Brombenzens	171
10.4.1	Elektrophile aromatische Monosubstitution	130	11.3.2	Weitere nucleophile Substitutionen an nicht aktivierten Aromaten	173
10.4.2	Dipolmomente, Basizität und Reaktivität substituerter Benzene	130	12	Kondensierte Aromaten	174
10.4.3	Induktive Effekte von Substituenten am Benzen-Kern	132	12.1	Klassifizierung und Nomenklatur	174
10.4.4	Mesomere Effekte von Substituenten am Benzen-Kern	133	12.2	Bindungszustand und Mesomerie	175
10.5	Regioselektivität elektrophiler Zweitsubstitutionen	135	12.3	Gewinnung polycyclischer Aromaten	177
10.6	Darstellung von Alkylbenzenen	137	12.4	Typische Reaktionen kondensierter Aromaten	177
10.6.1	Alkylierung nach FRIEDEL-CRAFTS	137	12.4.1	Elektrophile aromatische Substitutionen des Naphthalens	177
10.6.2	Transalkylierung und thermodynamische Kontrolle von Alkylierungen	138	12.4.2	Oxidation des Naphthalens	179
10.6.3	FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung	140	12.4.3	Reduktion des Naphthalens	179
10.6.4	Reduktion von Alkenylbenzenen	141	12.4.4	Reaktionen des Anthracens und Phenanthrens	179
10.6.5	Cyclotrimerisierung von Alkinen	141	12.5	Ring-Synthesen kondensierter Aromaten	181
10.6.6	Cyclokondensation von Ketonen	141	12.5.1	HAWORTH-Synthesen von Phenanthren-Derivaten	181
10.6.7	Alkylbenzen-Synthese nach WURTZ und FITTIG	141	12.5.2	Anthracinon-Synthese	181
10.6.8	Alkylierung über Arylmagnesiumhalogenide	142	12.5.3	ELBS-Reaktion	182
10.7	Reaktionen der Alkylbenzene	142	12.5.4	DÖTZ-Reaktion	182
10.7.1	Halogenierung am Kern und in der Seitenkette	142	12.6	Graphit und Fullerene	183
10.7.2	Seitenketten-Halogenierung und Benzyl-Radikal	142	13	Halogenalkane (Alkylhalogenide)	184
10.7.3	Triphenylmethyl-Radikal	143	13.1	Klassifizierung	184
10.7.4	Hydrierung und Oxidation	144	13.2	Eigenschaften	184
10.8	Darstellung der Alkenylbenzene	145	13.3	Darstellung	185
10.8.1	Styren-Synthese	145	13.3.1	Radikalische Halogenierung von Alkanen	185
10.8.2	Alkenylbenzene durch Eliminierung aus Phenylhalogenalkanen und Phenylalkanol	145	13.3.2	Addition von Halogenwasserstoff an Alkene	186
10.8.3	Alkenylbenzene durch Alkylierung mit 1,3-Dienen	146	13.3.3	Addition von Halogen an Alkene	186
10.9	Reaktionen der Alkenylbenzene	146	13.3.4	Additionen an Diene	187
10.9.1	Elektrophile Addition an konjugierte Alkenylbenzene	146	13.3.5	Addition von HX und X ₂ an Alkine	187
10.9.2	Radikalische Additionen an Alkenylbenzenen	147	13.3.6	Halogenalkene durch Dehydrohalogenierung	187
10.9.3	Darstellung ringsubstituierter Alkenylbenzene	147	13.3.7	Radikalische Bromierung in Allyl-Stellung durch N-Bromsuccinimid	188
10.10	Darstellung der Alkylbenzene	147	13.3.7	Darstellung von Fluoralkanen	189
10.11	Eigenschaften und Darstellung der Arylhalogenide	148	13.3.8	Darstellung von Iodalkanen	190
10.11.1	Physikalische Eigenschaften	148	13.3.9	Halogenalkane aus Alkoholen	190
10.11.2	Herstellung der Halogenaromaten	149	13.3.11	Bromalkane durch HUNSDIECKER-Decarboxylierung	192
10.11.3	Chemische Eigenschaften von Halogenaromaten (Alkylhalogeniden)	151	13.3.12	Darstellung und Eigenschaften von Oligohalogenmethanen	192
11	Substitutionen an Aromaten	153	13.4	Reaktionen	193
11.1	Mechanismus elektrophiler Substitutionen an Aromaten	153	13.4.1	Nucleophile Substitution und Eliminierung in Konkurrenz	193
11.1.1	π -Komplex, Benzenium-Ion und Energieprofil	153	13.4.2	Nucleophile Substitutionen	195
11.1.2	Nitrierung des Benzens	154	13.4.3	GRIGNARD-Reaktion	195
11.1.3	Sulfonierung des Benzens	155	13.4.4	CC-Verknüpfungen mit Organohalogen-Verbindungen	195
11.1.4	Halogenierung des Benzens	156	14	Nucleophile Substitution an Aliphaten	197
11.1.5	Alkylierung nach FRIEDEL-CRAFTS	157	14.1	Übersicht nucleophiler Substitutionen an Aliphaten	197
11.1.6	Acylierung nach FRIEDEL-CRAFTS	158	14.2	Mechanismen	198
11.1.7	Aktivierende und deaktivierende Substituenten	159			
11.1.8	Orientierende Effekte	160			
11.1.9	Darstellung mehrfach substituierter Benzene	166			

14.2.1	Bimolekularer Mechanismus S_N2	198	16.3.5	Synthesen von Ethern mit GRIGNARD- Verbindungen	232
14.2.2	Monomolekularer Mechanismus S_N1	200	16.3.6	Alkenylether durch Addition von Alkoholen an Alkine	233
14.3	Struktur und Reaktivität	202	16.3.7	Enolether durch Eliminierung von Alkohol aus Acetalen	233
14.3.1	Effekte der Alkyl-Gruppen	202	16.4	Darstellung von Epoxiden (Oxiranen)	234
14.3.2	Effekte der austretenden Gruppe	203	16.4.1	Katalytische Oxidation von Alkenen	234
14.3.3	Nucleophilie	204	16.4.2	Eliminierung von Halogenwasserstoff aus Halo- hydrinen	234
14.3.4	Lösemittelabhängigkeit	205	16.4.3	Oxidation von Alkenen mit Peroxysäuren	234
14.3.5	S_N1 - und S_N2 -Reaktionen in Konkurrenz	206	16.5	Reaktionen der Ether	234
14.4	Spezielle Substitutionsmechanismen	207	16.5.1	Bildung von Oxonium-Verbindungen	234
14.4.1	Substitutionen an Allyl-Verbindungen	207	16.5.2	Autoxidation	235
14.4.2	S_Ni -Mechanismus	208	16.5.3	Etherspaltung	235
14.4.3	Reaktivität von Vinyl- und Alkyl-Verbindungen	208	16.5.4	Etherumlagerungen	236
15	Alkohole und Glykole	209	16.6	Ether als Schutzgruppen	237
15.1	Klassifizierung der Alkohole	209	16.7	Methylvinylether und Ethylenoxid, Schlüssel- edukte der organischen Synthese	238
15.2	Nomenklatur	209	16.7.1	Synthesen mit Methylvinylether	238
15.3	Struktur und thermodynamische Eigenschaften	210	16.7.2	Synthesen mit Oxiran (Ethylenoxid)	238
15.4	Darstellung von Alkoholen	213	17	Chiralität	239
15.4.1	Technische Synthesen von Methanol und Ethanol	213	17.1	Asymmetrische C-Atome	239
15.4.2	Ethanol durch alkoholische Gärung	213	17.2	Chiralität	239
15.4.3	Hydratisierung von Alkenen	213	17.3	Optische Aktivität und spezifische Drehung	240
15.4.4	Hydroborierung und Oxidation	214	17.4	Bezeichnung der absoluten Konfiguration	240
15.4.5	Reduktion von Carbonyl-Verbindungen	215	17.4.1	FISCHER-Konvention (D und L)	240
15.4.6	Alkohole aus Carbonyl-Verbindungen und Alkyl- magnesiumhalogeniden (GRIGNARD- Verbindungen)	216	17.4.2	CAHN-INGOLD-PRELOG-Konvention ("CIP", R und S)	241
15.4.7	Alkohole aus Epoxiden und Alkylmagnesium- halogeniden	217	17.4.3	Übersetzung der D,L- in die R,S -Bezeichnung	243
15.4.8	Hydrolyse von Halogenalkanen	217	17.5	Bestimmung der absoluten Konfiguration	243
15.5	Darstellung von 1,2-Diolen	218	17.6	Verbindungen mit mehreren Asymmetriezentren	244
15.5.1	Dihydroxylierung von Alkenen	218	17.6.1	Zwei verschiedene asymmetrische C-Atome	244
15.5.2	Hydrolyse von Halohydrinen	218	17.6.2	Zwei gleiche asymmetrische C-Atome	245
15.5.3	Bimolekulare Reduktion von Aldehyden und Ketonen	219	17.6.3	Enantiomere Cycloalkane	246
15.6	Reaktionen der Alkohole	219	17.7	Enantiomere ohne asymmetrische C-Atome	247
15.6.1	Alkohole als LEWIS-Basen	219	17.7.1	Asymmetrische Heteroatome	247
15.6.2	Alkohole als Säuren	220	17.7.2	Axiale Chiralität	248
15.6.3	Oxidation von Alkoholen	220	17.7.3	Planare Chiralität und Helicität	248
15.6.4	Veresterung von Alkoholen	221	17.8	Racemat-Trennungen	249
15.6.5	Nucleophile Substitution der Hydroxy-Gruppe durch Halogen	222	17.8.1	Die klassische Methode von PASTEUR	249
15.6.6	Dehydratisierung von Alkoholen	224	17.8.2	Trennung nach Bildung von Diastereomeren	249
15.7	Glykolspezifische Reaktionen	226	17.8.3	Enzymatische Racemat-Trennungen	251
15.7.1	Glykolspaltung	226	17.8.4	Chromatographische Racemat-Trennungen	252
15.7.2	Pinakol-Dehydratisierung und Umlagerung	227	17.9	Prochiralität, Enantiotopie und Diastereotopie	252
16	Ether	228	17.9.1	Prochiralität am tetraedrischen C	252
16.1	Nomenklatur	228	17.9.2	Prochiralität am trigonalen C	253
16.2	Struktur und physikalische Eigenschaften	229	17.10	Stereo- und Enantioselektivität von Reaktionen	254
16.3	Darstellung von Ethern	230	17.10.1	Inversion, Retention und Racemisierung	254
16.3.1	Bimolekulare Dehydratisierung von Alkoholen	230	17.10.2	Stereoselektivität, Stereospezifität	256
16.3.2	Nucleophile Substitution von Halogenalkanen durch Alkoholate und Phenolate (WILLIAMSON- Synthese)	231	17.10.3	Asymmetrische (enantioselektive) Synthesen	256
16.3.3	Veretherung von Halogenalkanen mit Silber- carbonat	232	18	Carbonsäuren und ihre Derivate	259
16.3.4	O-Methylierung von Alkoholen und Phenolen durch Diazomethan	232	18.1	Nomenklatur der Carbonsäuren	259
			18.2	Wasserstoffbrücken-Bindung von Carbonsäuren	262
			18.3	Struktur der Carboxy-Gruppe	262
			18.4	Carbonsäure-Derivate	263
			18.5	Synthese von Carbonsäuren	263

18.5.1	Einführung der Carboxy-Gruppe durch Kohlenmonoxid (Carbonylierung).....	263	18.11.3	Reaktionen cyclischer Dicarbonsäureimide.....	286
18.5.2	Einführung der Carboxy-Gruppe durch Kohlendioxid (Carboxylierung).....	264	18.11.4	Maleinsäureanhydrid als elektronenarmes Dienophil.....	288
18.5.3	Acylierung von Aromaten mit Säureanhydriden.....	265	18.11.5	Maleinsäureanhydrid als elektronenarmes Enophil bei En-Reaktionen.....	288
18.5.4	Carbonsäuren durch Oxidation.....	266	19	Substituierte Carbonsäuren	289
18.5.5	Hydrolyse von Carbonsäure-Derivaten.....	267	19.1	Nomenklatur substituierter Carbonsäuren.....	289
18.5.6	Homologisierung (Kettenverlängerung) von Carbonsäuren.....	267	19.2	Physikalische Eigenschaften und Acidität.....	289
18.5.7	Alkylierung von Malonsäureestern.....	268	19.3	Halogen-carbonsäuren.....	291
18.5.8	α,β -Ungesättigte Carbonsäuren durch KNOEVENAGEL-Kondensation von Malondäureestern.....	269	19.3.1	Synthesen.....	291
18.5.9	α,β -Ungesättigte Carbonsäuren durch PERKIN-Reaktion.....	269	19.3.2	Reaktionen.....	293
18.5.10	γ,δ -Ungesättigte Carbonsäuren durch IRELAND-CLAISEN-Umlagerung.....	270	19.4	Hydroxycarbonsäuren.....	294
18.6	Acidität von Carbonsäuren.....	270	19.4.1	Synthesen.....	294
18.6.1	Dissoziationsgleichgewicht in wäßrigen Lösungen.....	270	19.4.2	Reaktionen.....	295
18.6.2	Salze der Carbonsäuren.....	271	19.5	Oxocarbonsäuren und ihre Ester.....	298
18.6.3	Struktur und Modell des Carboxylat-Anions.....	271	19.5.1	Synthesen.....	298
18.6.4	Einflüsse von Substituenten auf die Acidität.....	272	19.5.2	Reaktionen der Oxocarbonsäuren.....	299
18.6.5	Acidität von Dicarbonsäuren.....	273	19.5.3	Oxo-Enol-Tautomerie des Acetessigesters.....	302
18.7	Reaktionen der Carboxy-Gruppe.....	273	20	Aldehyde und Ketone	304
18.7.1	Veresterung, Ester, Lactone.....	273	20.1	Übersicht.....	304
18.7.2	Reduktion zu primären Alkoholen.....	274	20.2	Nomenklatur.....	304
18.7.3	Carbonsäurehalogenierung.....	275	20.2.1	IUPAC-Bezeichnungen.....	304
18.7.4	Bildung von Säureanhydriden.....	275	20.2.2	Trivialnamen.....	305
18.7.5	Bildung von Säureamiden.....	276	20.3	Molekülorbital-Modell der Carbonyl-Gruppe.....	305
18.7.6	Decarboxylierung.....	277	20.4	Physikalische Eigenschaften.....	307
18.8	Nucleophile Substitution von Carbonsäurehalogeniden.....	277	20.5	Darstellung von Aldehyden.....	308
18.8.1	Hydrolyse.....	277	20.5.1	Oxidation von Methyl- und Hydroxymethyl-Gruppen.....	308
18.8.2	Alkoholyse.....	278	20.5.2	Überführung der Halomethyl- in die Formyl-Gruppe.....	309
18.8.3	Ammonolyse und Aminolyse.....	278	20.5.3	NEF-Reaktion.....	309
18.8.4	Hydrazinolyse.....	279	20.5.4	Reduktion von Carbonsäure-Derivaten und Nitrilen.....	310
18.8.5	Reaktion mit Hydroxylamin.....	279	20.5.5	Spaltung von Glykolen und Ozoniden.....	311
18.8.6	Reaktion mit Alkaliaziden.....	279	20.5.6	Hydrolyse von Sauerstoff-Heterocyclen.....	311
18.8.7	Katalytische Hydrierung (ROSENMUND Reduktion).....	279	20.5.7	Formylierung von Alkenen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff.....	312
18.8.8	Carbonsäurehalogenide als Reagenzien zur C-Acylierung.....	280	20.5.8	Formylierung mit Orthoameisensäureestern.....	312
18.9	Nucleophile Substitution von Carbonsäureestern.....	280	20.5.9	Formylierung von Aromaten durch Formanilide (VILSMEIER-Formylierung).....	312
18.9.1	Esterverseifung.....	280	20.5.10	Formylierung von Aromaten durch Formylhalogenide.....	313
18.9.2	Ammonolyse (Aminolyse) von Estern.....	281	20.5.11	Formylierung von Aromaten durch Cyanid und Chlorwasserstoff.....	313
18.9.3	Umesterung.....	281	20.5.12	Formylierung von Aromaten durch Chloroform.....	314
18.9.4	Reduktion zu primären Alkoholen.....	282	20.5.13	Industrielle Verfahren zur Herstellung von Acet- und Benzaldehyd.....	314
18.9.5	Reaktion mit GRIGNARD-Verbindungen.....	282	20.6	Darstellung von Ketonen.....	315
18.10	CH-Acidität von Carbonsäureestern, Folge-reaktionen.....	283	20.6.1	Oxidation sekundärer Alkohole.....	315
18.10.1	C-Alkylierung von Malonestern.....	283	20.6.2	Oxidation aktivierter Methylengruppen.....	315
18.10.2	KNOEVENAGEL-Alkenylierung.....	283	20.6.3	Bimolekulare Decarboxylierung und Dehydratisierung von Carbonsäuren.....	315
18.10.3	MICHAEL-Addition.....	284	20.6.4	Addition von GRIGNARD-Verbindungen an Nitrile.....	316
18.10.4	CLAISEN-Esterkondensation.....	284	20.6.5	Acylierung von Dialkylcadmium.....	316
18.10.5	Intramolekulare Kondensation von Diestern (DIECKMANN-Kondensation).....	285	20.6.6	Spaltung der Ozonide von Tetraalkylethenen.....	317
18.11	Spezielle Reaktionen von Dicarbonsäuren und Derivaten.....	286	20.6.7	Acylierung von Alkenen.....	317
18.11.1	Thermische Decarboxylierung und Cyclo-kondensation.....	286			
18.11.2	Bildung cyclischer Dicarbonsäureimide.....	286			

20.6.8	Acylierung von Aromaten mit Carbonsäurehalogeniden	317	21.5.3	Substituenteneinflüsse auf die Acidität	347
20.6.9	Acylierung von Aromaten durch Nitrile	317	21.6	Reaktionen der Phenole	348
20.7	Reaktivität der Carbonyl-Gruppe	318	21.6.1	Veretherung	348
20.8	Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Basen	319	21.6.2	Veresterung	348
20.8.1	Bildung von Hydraten	319	21.6.3	Phenole als Enole	349
20.8.2	Bildung von Acetalen und Ketalen	319	21.6.4	Oxidation zu Chinonen	349
20.8.3	Addition von Hydrogensulfit	321	21.6.5	Oxidation zu Aroxy-Radikalen und Peroxiden	350
20.8.4	Bildung von Iminen mit Ammoniak und primären Aminen	321	21.6.6	Elektrophile Substitutionen	351
20.8.5	Bildung von Hydrazonen, Azinen, Oximen und Semicarbazonen	323	21.6.7	BUCHERER-Reaktion der Naphthole	351
20.8.6	Bildung von Enaminen mit sekundären Aminen	323	21.7	Nomenklatur und einige Eigenschaften der Chinone	353
20.8.7	Bildung von Silylenolethern mit Trialkylchlor-silanen	324	21.8	Darstellung von Chinonen	354
20.9	Reaktionen mit Hydrid-Anionen	325	21.8.1	Oxidation von Phenolen und primären aromatischen Aminen	354
20.9.1	Reduktion mit komplexen Metallhydriden	325	21.8.2	Oxidation von Arenen	355
20.9.2	MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY-Reduktion von Ketonen	325	21.8.3	FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Arenen durch Phthalsäureanhydrid	356
20.9.3	CANNIZZARO-Disproportionierung aromatischer Aldehyde	325	21.9	Reaktionen der Chinone	356
20.10	Reaktionen mit Carbanionen und CH-Säuren	326	21.9.1	Redoxgleichgewicht Chinon-Hydrochinon	356
20.10.1	1,2-Addition von GRIGNARD-Verbindungen	326	21.9.2	Additionen	357
20.10.2	Carbonyl-Alkenylierungen	327	21.9.3	Carbonyl-Reaktionen	357
20.10.3	Aldol-Reaktion	328	21.9.4	HOOKER-Oxidation	358
20.10.4	Cyanhydrin-Reaktion	330	22	Amine	359
20.10.5	Benzoin- und STETTER-Reaktion der Arenaldehyde	330	22.1	Amine als Derivate des Ammoniaks	359
20.10.6	Alkinylierung von Carbonyl-Verbindungen	331	22.2	Nomenklatur	359
20.10.7	Homologisierung von Aldehyden und Ketonen mit Diazomethan	332	22.3	Struktur und physikalische Eigenschaften	361
20.10.8	KNOEVENAGEL-Alkenylierung	333	22.3.1	Geometrie und Molekülorbital-Modell	361
20.10.9	PERKIN-Reaktion	333	22.3.2	Inversion von Aminen	361
20.10.10	MANNICH-Reaktion	333	22.3.3	Enantiomere Ammonium-Salze und Amin-N-oxide	361
20.11	Oxidation und Reduktion der Carbonyl-Gruppe	334	22.3.4	Thermodynamische Eigenschaften	363
20.11.1	Oxidation von Aldehyden	334	22.4	Darstellung	365
20.11.2	BAEYER-VILLIGER-Oxidation von Ketonen	335	22.4.1	Alkylierung von Ammoniak	365
20.11.3	CLEMMENSEN-Reduktion	335	22.4.2	Alkylierung von Kalium-Phthalimid (GABRIEL-Synthese)	366
20.11.4	McMURRY-Reaktion	335	22.4.3	Addition von Ammoniak und Aminen an Doppelbindungen	366
20.11.5	WOLFF-KISHNER-Reduktion	336	22.4.4	Addition von Ammoniak und Aminen an Oxiran	366
20.11.6	BAMFORD-STEVENSON- und SHAPIRO-Reaktion	336	22.4.5	Reduktion von Nitro-Verbindungen	367
20.12	CH-Acidität und Keto-Enol-Tautomerie der 1,3-Diketone	337	22.4.6	Reduktion von Oximen, Nitrilen und Carbonsäureamiden	369
21	Phenole und Chinone	339	22.4.7	Reduktive Aminierung von Carbonyl-Verbindungen	369
21.1	Klassifizierung der Phenole	339	22.4.8	Synthese primärer Amine durch Umlagerungen	370
21.2	Nomenklatur der Phenole	339	22.4.9	Synthese von Benzidin-Derivaten durch Benzidin-Umlagerung	373
21.3	Physikalische Eigenschaften der Phenole	340	22.5	Basizität	374
21.4	Darstellung von Phenolen	342	22.5.1	Basizitätskonstante	374
21.4.1	Technische Phenol-Synthese (HOCK-Prozeß)	342	22.5.2	Basizität aliphatischer Amine	374
21.4.2	Hydrolyse von Chlorbenzen-Derivaten	343	22.5.3	Basizität aromatischer Amine	375
21.4.3	Katalytische Oxidation methylierter Aromaten	344	22.5.4	Substituenteneinflüsse auf die Basizität aromatischer Amine	375
21.4.4	Alkali-Schmelze von Arensulfonaten	344	22.6	Reaktionen	376
21.4.5	Phenole aus Arenaminen	345	22.6.1	Bildung N-substituierter Ammonium-Salze	376
21.4.6	Dienon-Phenol-Umlagerung	345	22.6.2	Reaktion mit salpetriger Säure	377
21.5	Mesomerie und Acidität der Phenole	345	22.6.3	N-Oxidation	378
21.5.1	Mesomerie	345	22.6.4	N-Halogenierung	379
21.5.2	Acidität	346	22.6.5	N-Acylierung	379
			22.6.6	N-Alkylierung	380

22.6.7	HOFMANN-Eliminierung von Tetraalkylammoniumhydroxiden	381	24.8.1	Darstellung	414
22.6.8	COPE-Eliminierung tertiärer Amin-N-oxide	383	24.8.2	Physikalische Eigenschaften	414
22.6.9	Elektrophile Substitution aromatischer Amine	383	24.8.3	Reaktionen	415
23	Organostickstoff-Verbindungen	385	24.9	Sulfone (S-Dioxide)	416
23.1	Diazoalkane	385	24.9.1	Darstellung	416
23.1.1	Konstitution und Eigenschaften	385	24.9.2	Reaktionen	417
23.1.2	Darstellung	385	24.10	Sulfensäure-Derivate	418
23.1.3	Reaktionen der Diazoalkane	386	24.10.1	Bildung	418
23.2	Diazocarbonsäureester	389	24.10.2	Reaktionen	418
23.2.1	Bildung	389	24.11	Sulfinsäuren	418
23.2.2	Reaktivität	390	24.11.1	Bildung	418
23.3	Diazoketone	391	24.11.2	Stabilität, Acidität, optische Aktivität	419
23.3.1	Bildung	391	24.11.3	Reaktionen	419
23.3.2	Reaktivität	391	24.12	Sulfonsäuren	420
23.4	Azoalkan-Derivate	392	24.12.1	Darstellung der Säuren und ihrer Chloride	420
23.4.1	Klassifizierung und Bildung	392	24.12.2	Acidität und Wasserlöslichkeit von Sulfonsäuren	422
23.4.2	Reaktionen	392	24.12.3	Reaktionen der Sulfonsäuren und Sulfochloride	422
23.5	Aryldiazonium-Salze	394	25	Kohlensäure-Derivate	425
23.6	Radikalische Spaltung von Aryldiazonium-Ionen	394	25.1	Kohlensäure	425
23.6.1	Darstellung von Halogenaromaten aus Aryldiazonium-Salzen (SANDMEYER-Reaktion)	394	25.2	Kohlensäurehalogenide	425
23.6.2	Mercurierung über Aryldiazonium-Salze (NESMEJANOW-Reaktion)	395	25.2.1	Phosgen	425
23.6.3	Arylierung von Aromaten durch Aryldiazonium-Salze (GOMBERG-BACHMANN-Reaktion)	395	25.2.2	Reaktionen von Phosgen	426
23.7	Ionische Spaltung von Aryldiazonium-Ionen	396	25.3	Kohlensäureesterchloride	427
23.7.1	Bildung von Phenolen über Aryldiazonium-Salze	396	25.4	Kohlensäureester	427
23.7.2	Bildung von Fluorbenzen aus Aryldiazonium-tetrafluorboraten (BALZ-SCHIEHMANN-Reaktion)	397	25.5	Carbamidsäure, Urethane	428
23.7.3	Bildung von Arylaziden über Aryldiazonium-Salze	397	25.6	Harnstoffe	429
23.7.4	Reduktion von Aryldiazonium-Salzen	397	25.6.1	Bildung von Harnstoff	429
23.8	Azo-Aromaten, Azo-Kupplung	398	25.6.2	Reaktionen von Harnstoff	429
23.8.1	Struktur der Azo-Arene	398	25.6.3	Alkylharnstoffe	431
23.8.2	Darstellung von Azo-Arenen durch Azo-Kupplung	398	25.7	Guanidin	432
23.8.3	Andere Methoden zur Darstellung aromatischer Azo-Verbindungen	402	25.7.1	Basizität und Bindungszustand	432
23.9	Organostickstoff-Verbindungen, Übersicht	402	25.7.2	Darstellung	432
24	Organoschwefel-Verbindungen	404	25.7.3	Reaktionen	433
24.1	Übersicht, Nomenklatur und Vorkommen	404	25.8	Kohlensäurehydrazide	433
24.2	Thiole	404	25.8.1	Semicarbazid	434
24.2.1	Darstellung	404	25.8.2	Carbazide	434
24.2.2	Thermodynamische Eigenschaften	406	25.8.3	Esterhydrazide der Kohlensäure	434
24.2.3	Reaktionen	407	25.9	Azidokohlensäureester	434
24.3	Thiophenole	408	25.10	Thiokohlensäure-Derivate	435
24.3.1	Darstellung	408	25.11	Dithiokohlensäure-Derivate	436
24.3.2	Reaktionen	408	25.12	Trithiokohlensäure	436
24.4	Thioether (Dialkylsulfide)	409	25.13	Carbodiimide	437
24.4.1	Darstellung	409	26	Umlagerungen	438
24.4.2	Reaktionen	410	26.1	Anionotrope 1,2-Verschiebungen	438
24.5	Disulfide	411	26.1.1	Allgemeine Mechanismen anionotroper 1,2-Verschiebungen (Sextett-Umlagerungen)	438
24.5.1	Darstellung	411	26.1.2	1,2-Verschiebungen von C zu C	439
24.5.2	Reaktionen	412	26.1.3	1,2-Verschiebungen von C zu N über Nitrene und Nitrenium-Ionen	442
24.6	Thioaldehyde, Thioketone, Thioacetale, Thioketale	412	26.1.4	Verschiebungen C zu O	443
24.7	Dithiocarbonsäuren, Thiol- und Thionsäuren	413	26.2	Kationotrope 1,2-Verschiebungen über Carb-anionen	444
24.8	Sulfoxide (S-Oxide)	414	26.2.1	FAVORSKII-Umlagerung (von C nach C)	444
			26.2.2	STEVENS-Umlagerung (von N nach C)	445
			26.2.3	WITTIG-Umlagerung (von O nach C)	445
			26.3	Radikalische 1,2-Verschiebungen	445
			26.4	Umlagerungen an benzoiden Ringen	446

26.4.1	Umlagerungen vom S_{E} -Typ	446	28.5.10	Chemische Methoden der Signalzuordnung	518
26.4.2	Umlagerungen vom S_{N} -Typ	447	28.5.11	Besondere Meßtechniken	519
26.5	Sigmatrope Umlagerungen	448	28.6	Kohlenstoff-13-Resonanz	523
26.5.1	[1,5]-sigmatrope Verschiebung	448	28.6.1	Wichtigste Meßmethoden	523
26.5.2	COPE-Umlagerung als [3,3]-sigmatrope Verschiebung	448	28.6.2	^{13}C -Verschiebungen	525
26.5.3	Hetero-COPE-Umlagerungen	449	28.6.3	CH-Kopplungskonstanten	528
27	Orbitalsymmetrie bei konzertierten Reaktionen	450	28.6.4	Beispiel zur Konstitutionsermittlung durch Kohlenstoff-13-Resonanz	530
27.1	Phasenbeziehung von p-Orbitalen	450	28.7	Massenspektrometrie	531
27.2	Elektrocyclische Reaktionen	452	28.7.1	Meßmethodik	531
27.2.1	Definitionen	452	28.7.2	Isotopenpeaks	533
27.2.2	WOODWARD-HOFFMANN-Regeln für elektrocyclische Reaktionen	454	28.7.3	Molekül-Peak, Molekül-Ion	534
27.3	Cycloadditionen	457	28.7.4	Fragment- und metastabile Ionen	535
27.3.1	Definitionen	457	28.7.5	Fragmentierungen organischer Molekül-Ionen	535
27.3.2	WOODWARD-HOFFMANN-Regeln für konzertierte Cycloadditionen	458	28.7.6	Erkennung funktioneller Gruppen	541
27.3.3	Cycloreversionen	461	28.7.7	Herleitung der Konstitution aus dem Massenspektrum	543
27.4	Sigmatrope Reaktionen	462	29	Photoreaktionen	546
27.4.1	Definitionen	462	29.1	Grundbegriffe	546
27.4.2	WOODWARD-HOFFMANN-Regeln für sigmatrope Reaktionen	463	29.1.1	Energiebedarf von Photoreaktionen	546
27.4.3	Ausgewählte Beispiele zu den Auswahlregeln	466	29.1.2	Verhalten angeregter Moleküle	546
27.4.4	Inversion und Retention bei sigmatropen Verschiebungen	466	29.2	Photosensibilisierung	549
27.4.5	En-Reaktion	468	29.3	Quantenausbeute	550
28	Molekülspektroskopie zur Strukturaufklärung	470	29.4	Blitzlicht-Photolyse	551
28.1	Überblick	470	29.5	Preparative Photochemie	551
28.2	UV- und Lichtabsorptions-Spektrometrie	471	29.5.1	Photoinduzierte Einführung funktioneller Gruppen	551
28.2.1	Spektralbereich	471	29.5.2	Photofragmentierungen	553
28.2.2	Meßmethodik	472	29.5.3	Photoisomerisierungen	554
28.2.3	Elektronenübergänge in organischen Molekülen	473	29.5.4	Photodehydrocyclisierungen	555
28.2.4	Chromophore, Auxochrome	474	29.5.5	Photoadditionen	556
28.2.5	Lichtabsorption und Farbe	476	29.5.6	Photocycloadditionen	557
28.2.6	Anwendungsbereiche	477	29.5.7	Photooxidation mit und Photoaddition von Sauerstoff	560
28.3	Infrarotspektroskopie	479	29.5.8	Photoreduktionen	562
28.3.1	Spektralbereich	479	29.6	Biologische Photoreaktionen	563
28.3.2	Meßmethodik	479	29.6.1	Sehvorgang	563
28.3.3	Gruppenschwingungen in organischen Molekülen	480	29.6.2	Photosynthese	563
28.3.4	Fingerabdruck-Bereich des Infrarotspektrums	482	30	Nichtbenzoide Aromaten	564
28.3.5	Anwendungsbereiche	484	30.1	Übersicht	564
28.4	RAMAN-Spektroskopie	489	30.2	Cyclopropenium-Kationen	564
28.4.1	RAMAN-Streuung	489	30.2.1	Synthese	564
28.4.2	RAMAN-Spektrum	489	30.2.2	Molekülorbital-Modell und Strukturmerkmale	565
28.4.3	Anwendung von RAMAN-Spektren	489	30.2.3	Reaktivität	566
28.5	Kernmagnetische Resonanz	491	30.3	Cyclopentadienid	566
28.5.1	Kernpräzession und Kernspin-Zustände	491	30.3.1	Herstellung	566
28.5.2	NMR-Spektrometer und NMR-Spektrum	492	30.3.2	Strukturmerkmale	566
28.5.3	Chemische Verschiebungen	493	30.3.3	Reaktivität	567
28.5.4	Messung chemischer Verschiebungen	493	30.4	Cycloheptatrienium-Kationen	569
28.5.5	Integration der Signale und quantitative Analyse	495	30.4.1	Strukturmerkmale und Formulierung	569
28.5.6	Konstitutionsmerkmale und Protonenverschiebung	496	30.4.2	Herstellungsmethoden	569
28.5.7	Kopplungskonstanten	505	30.4.3	Reaktivität	570
28.5.8	Strukturmerkmale und Kopplungskonstante	509	30.5	Cyclooctatetraendiid	571
28.5.9	Beispiel zur Herleitung der Konstitution aus dem ^1H -NMR-Spektrum	516	30.5.1	Bildung	571
			30.5.2	NMR-Daten	572
			30.5.3	Reaktionen	572
			30.6	Cyclononatetraeniid	572
			30.6.1	Bildung	572

30.6.2	NMR-Daten	573	31.5.10	Nucleophile Öffnung von Oxiran- und Oxetan-Ringen	596
30.6.3	Reaktionen	573	31.5.11	Nucleophile Substitution	596
30.7	Vergleich der chemischen Verschiebungen	573	31.6	Organosilicium-Verbindungen	597
30.8	Azulen	574	31.6.1	Vergleichender Überblick	597
30.8.1	Formulierung und physikalische Eigenschaften	574	31.6.2	Herstellung der Halogensilane	599
30.8.2	Azulen-Synthese	575	31.6.3	Reaktion der Halogensilane	599
30.8.3	Reaktionen	576	31.6.4	Präparative Bedeutung einiger Organosilicium-Verbindungen	601
30.9	Definition aromatischer Annulene	576	31.6.5	Silicone	603
30.10	[10]-Annulen	577	31.7	Metall- π -Komplexe	603
30.10.1	Stabilität	577	31.7.1	Bindungszustand und Struktur von Sandwich-Komplexen	603
30.10.2	Synthese überbrückter [10]-Annulene	577	31.7.2	Herstellung und Eigenschaften einiger Übergangsmetall- π -Komplexe	604
30.10.3	Aromatizität des 1,6-Methano-[10]-annulens	578	31.7.3	Präparative Bedeutung von Übergangsmetall- π -Komplexen	606
30.11	[14]-Annulene	578	31.8	Metallchelate	608
30.11.1	Sterische Spannung von [14]-Annulenen	578	31.8.1	Bauprinzip	608
30.11.2	Synthese des [14]-Annulens vom Pyren-Typ	578	31.8.2	Metallchelateffekt	609
30.11.3	Synthese überbrückter [14]-Annulene	579	31.8.3	Metalltemplateffekt	610
30.11.4	Aromatizität der [14]-Annulene	579	31.8.4	Metallchelate makrocyclischer N_4 -Liganden	611
30.12	[18]-Annulen	580	31.8.5	Bedeutung von Metallchelaten	612
30.12.1	Konformationen	580	32	Heteroalicyclen	614
30.12.2	Synthese	580	32.1	Übersicht und Ring-Nomenklatur	614
30.12.3	Aromatizitätskriterien	581	32.2	Molekülgeometrie	614
30.12.4	Heteroüberbrückte [18]-Annulene und höhere Annulene	581	32.3	Allgemeine Syntheseprinzipien	616
30.13	Natürliche nichtbenzoide Aromaten	582	32.3.1	Intramolekulare Cyclisierungen	616
30.13.1	Natürliche Tropolone	582	32.3.2	Cycloadditionen	617
30.13.2	Azulene natürlicher Herkunft	582	32.3.3	Erweiterung cyclischer Kohlenwasserstoffe durch Heteroatome	619
30.14	Antiaromatizität	582	32.3.4	Katalytische Hydrierung von Heteroaromaten	619
31	Organometall-Verbindungen	584	32.3.5	Carbonyl-Derivatisierung	620
31.1	Definition und Nomenklatur	584	32.4	Funktionelle Reaktionen	620
31.2	Bindungszustand	584	32.4.1	Heteroatom als Nucleophil	620
31.2.1	Übersicht	584	32.4.2	Carbonyl-Umpolung durch 1,3-Dithian-Derivatisierung	621
31.2.2	Molekülorbital-Modelle	585	32.5	Ringöffnungen	621
31.3	Eigenschaften metallorganischer Verbindungen	586	32.6	Ringöffnende Ringerweiterungen	622
31.3.1	Alkylmetalle	586	32.7	Additionen an ungesättigte Heteroalicyclen	623
31.3.2	Metallorganische Elektronenmangel-Verbindungen	586	32.8	Komplexierung durch Kronenether und Cryptanden	623
31.3.3	GRIGNARD-Verbindungen	587	32.9	Transannulare Wechselwirkungen	625
31.4	Allgemeine Methoden zur Herstellung	587	32.10	Aromatizität und Antiaromatizität	625
31.4.1	Reaktion von Kohlenwasserstoff und Metall	587	33	Heteroaromaten	626
31.4.2	Reaktion von Halogenalkan und Metall	588	33.1	Definition, Nomenklatur, Übersicht	626
31.4.3	Reaktion von Organometall-Verbindung und Metallhalogenid	588	33.1.1	Monocyclische Heteroaromaten	626
31.4.4	Metall-Metall-Austausch	589	33.1.2	Benzokondensierte Heteroaromaten	626
31.4.5	Halogen-Metall-Austausch	589	33.1.3	Heterokondensierte Heteroaromaten	629
31.4.6	Wasserstoff-Metall-Austausch	590	33.2	Tautomerie der Heteroaromaten	632
31.4.7	Addition von Metallhydriden an Alkene	590	33.2.1	Tautomerie ohne Beteiligung von Substituenten	632
31.5	Reaktionen von Alkyl- und Arylmetall-Verbindungen	590	33.2.2	Tautomerie unter Beteiligung von Substituenten	632
31.5.1	Reaktion mit Sauerstoff	590	33.3	Aromatizität und Struktur von Fünfring-Heteroaromaten	636
31.5.2	Reaktion mit Halogen	590	33.3.1	π -Elektronendichte-Verteilung	636
31.5.3	Hydrolyse und Alkoholyse	591	33.3.2	Molekülorbital-Modelle	637
31.5.4	Reaktion mit CH-Säuren	592	33.3.3	Bindungsausgleich und Mesomerieenergie	638
31.5.5	Reaktionen zwischen Organometall-Verbindungen	592			
31.5.6	Reaktion mit Carbonsäurehalogeniden	593			
31.5.7	Addition an CC-Doppelbindungen	593			
31.5.8	Addition an CX-Doppelbindungen	593			
31.5.9	Addition an CX-Dreifachbindungen	595			

33.4	Aromatizität und Struktur von Sechsring-Heteroaromaten	638	33.11.7	Benzopyrone und Benzopyrylium-Salze	677
33.4.1	π -Elektronendichte-Verteilung, Mesomerie und Bindungsausgleich	638	33.11.8	Phenoxazine und Phenothiazine	679
33.4.2	Molekülorbital-Modell des Pyridins	639	33.12	Reaktionen monocyclischer Sechsring-Heteroaromaten	679
33.4.3	Sechsring-Heterocyclen mit zweibindigen Heteroatomen	639	33.12.1	Reaktionen am Imino-Stickstoff	679
33.5	Synthese monocyclischer Fünfring-Heteroaromaten	640	33.12.2	Cycloadditionen	681
33.5.1	Allgemeine Methoden	640	33.12.3	Nucleophile Additionen, Ringöffnungen, Umheterocyclisierungen	682
33.5.2	Spezielle Methoden	644	33.12.4	Nucleophile Substitutionen	683
33.6	Synthese benzo-kondensierter Fünfring-Heteroaromaten	646	33.12.5	Elektrophile Substitutionen	684
33.6.1	Benzo[b]furan (Cumaron)	646	33.12.6	Besondere Reaktionen von Substituenten	686
33.6.2	Benzo[b]thiophen (Thionaphthen)	647	33.13	Reaktionen benzologer Sechsring-Heteroaromaten	688
33.6.3	Benzo[b]pyrrol (Indol)	647	33.13.1	Reaktionen am Ring-Stickstoff	688
33.6.4	Benzo-1,2-azole (Indazol, Benzoisoxazol, Benzoisothiazol)	648	33.13.2	Katalytische Hydrierung und oxidative Ringöffnung	688
33.6.5	Benzo-1,3-azole (Benzimidazol, Benzoxazol, Benzothiazol)	649	33.13.3	Nucleophile Additionen	688
33.6.6	Benzotriazol	649	33.13.4	Nucleophile Substitutionen	689
33.6.7	Carbazol	649	33.13.5	Elektrophile Substitutionen	690
33.7	Reaktionen monocyclischer Fünfring-Heteroaromaten	650	33.13.6	CH-Acidität und andere Reaktionen von Methyl-Gruppen	691
33.7.1	Basizität und Reaktionen am nichtbindenden Elektronenpaar	650	33.14	Heterokondensierte Heteroaromaten	692
33.7.2	Acidität	651	33.14.1	Heterobicyclen mit Stickstoff als Brückenkopf	692
33.7.3	Dien-Reaktionen	652	33.14.2	Purine	693
33.7.4	Elektrophile Substitution	653	33.14.3	Pteridine	695
33.7.5	Nucleophile Substitutionen	657	33.15	Reaktionen heterokondensierter Heteroaromaten	696
33.7.6	Carben-Cycloadditionen	657	33.15.1	Basizität und Acidität	696
33.7.7	Ringöffnungen	658	33.15.2	Ringspaltungen	696
33.7.8	Besondere Reaktionen von Substituenten	659	33.15.3	Nucleophile Additionen	697
33.8	Reaktionen benzologer Fünfring-Heteroaromaten	660	33.15.4	Nucleophile Substitutionen	698
33.8.1	Prognose	660	33.15.5	Elektrophile Substitutionen	698
33.8.2	Reaktionen am Heteroatom	661	33.15.6	CH-Acidität von Methyl-Gruppen	698
33.8.3	Elektrophile Substitutionen	661	33.16	Höhergliedrige Heterocyclen und Heteroaromaten	698
33.8.4	Cycloadditionen	662	33.16.1	Ringvinylloge der Fünfring-Heteroaromaten	698
33.8.5	Reaktionen der 2- und 3-Hydroxy-Derivate	663	33.16.2	Ringvinylloge des Pyridins	700
33.9	Mesoionische Fünfring-Heteroaromaten	664	34	Organische Farbstoffe	702
33.9.1	Mesoionische 1,2,3-Oxadiazol-Derivate	664	34.1	Farbigkeit von Verbindungen	702
33.9.2	Mesoionische Triazol-Derivate	665	34.1.1	Absorbiertes Licht und Farbe	702
33.9.3	Mesoionische Oxazol- und Thiazol-Derivate	665	34.1.2	Farbstoffe und Pigmente	702
33.10	Synthese monocyclischer Sechsring-Heteroaromaten	666	34.2	Bauprinzip von Farbstoffen	702
33.10.1	Pyridin	666	34.3	Azofarbstoffe	704
33.10.2	Phosphor-, Sauerstoff- und Schwefel-Analoge des Pyridins	668	34.3.1	Tautomerie	704
33.10.3	Diazine	670	34.3.2	Herstellung	704
33.10.4	Oxazine und Thiazine	671	34.3.3	Methoden der Textilfärbung mit Azofarbstoffen	705
33.10.5	Triazine	672	34.4	Polymethin-Farbstoffe	710
33.10.6	Tetrazine	673	34.4.1	Bauprinzip	710
33.11	Synthese benzo-kondensierter Pyridine und Azine	673	34.4.2	Ausgewählte Methoden zur Herstellung	711
33.11.1	Chinoline (Benzo[b]pyridine)	673	34.4.3	Anwendung von Polymethin-Farbstoffen	712
33.11.2	Isochinoline (Benzo[c]pyridine)	674	34.4.4	Natürliche Polymethin-Farbstoffe	714
33.11.3	Benzochinoline	675	34.5	Phenylloge Methin- und Azamethin-Farbstoffe	715
33.11.4	Benzopyridazine	676	34.5.1	Übersicht	715
33.11.5	Chinazoline	676	34.5.2	Allgemeine Methoden zur Herstellung	715
33.11.6	Chinoxaline und Phenazine	677	34.5.3	Anwendung phenyloger Methin- und Azamethin-Farbstoffe	719
			34.5.4	Natürliche Phenoxazin-Farbstoffe	720
			34.6	Carbonyl-Farbstoffe	721
			34.6.1	Übersicht	721
			34.6.2	Lichtabsorption der Carbonyl-Farbstoffe	721

34.6.3	Synthese von Anthrachinon-Farbstoffen.....	723	36	Aminosäuren	761
34.6.4	Indigo-Synthesen.....	725	36.1	Proteinamino-säuren.....	761
34.6.5	Textil-färbung mit Indigo- und Anthrachinon-Derivaten.....	726	36.2	Physiologische Bedeutung.....	763
34.6.6	Höher anellierte Carbonyl-Farbstoffe.....	727	36.3	Absolute Konfiguration.....	763
34.6.7	Natürliche Carbonyl-Farbstoffe.....	728	36.4	Physikalische Eigenschaften.....	764
34.7	Polyaza[18]annulen-Farbstoffe.....	729	36.4.1	Dissoziationsgleichgewichte.....	764
34.7.1	Bauprinzip.....	729	36.4.2	Schmelzpunkt und Löslichkeit.....	766
34.7.2	Mesomerie der Porphyrine und ihrer Metallchelate.....	729	36.5	Chromatographische Trennung.....	766
34.7.3	Porphyrin-Synthesen.....	730	36.5.1	Ionenaustausch-Chromatographie im Aminosäuren-Analysator.....	766
34.7.4	Phthalocyanin-Synthesen.....	731	36.5.2	Kapillarzonen-Elektrophorese.....	768
34.7.4	Färbung mit Phthalocyanin-Derivaten.....	732	36.5.3	Gaschromatographie.....	768
34.7.5	Natürliche Porphyrinoide.....	733	36.6	Synthesen.....	769
35	Synthetische Polymere	734	36.6.1	STRECKER-Synthese.....	769
35.1	Monomere, Oligomere, Polymere.....	734	36.6.2	BUCHERER-Synthese.....	770
35.2	Polymerisationen.....	734	36.6.4	ERLENMEYER-Synthese.....	770
35.2.1	Übersicht.....	734	36.6.3	Aminierung von α -Halogen-carbonsäuren.....	771
35.2.2	Radikalische Polymerisation.....	735	36.6.5	Reduktive Aminierung von α -Oxodicarbonsäuren.....	772
35.2.3	Ionische Polymerisation.....	737	36.6.6	Aminosäuren aus N-Acylaminomalonsäurediestern.....	772
35.2.4	Koordinative Polymerisation.....	738	36.6.7	Enantioselektive Synthese von Aminosäuren.....	773
35.2.5	Polymerisation durch Alken-Metathese.....	739	36.7	Racemattrennung.....	774
35.2.6	Epoxid-Polymerisation.....	740	36.7.1	Selektive Kristallisation.....	774
35.2.7	Hetero- und Homopolymere.....	741	36.7.2	Trennung von Diastereomeren.....	774
35.2.8	Uni- und Multipolymere.....	741	36.7.3	Enzymatische Methoden.....	774
35.3	Polyadditionen.....	742	36.7.4	Chromatographische Methoden.....	776
35.3.1	Polyurethane.....	743	36.8	Reaktionen.....	776
35.3.2	Polyhamstoffe.....	743	36.8.1	Bildung von Salzen und Komplexen.....	776
35.4	Polykondensationen.....	743	36.8.2	Veresterung.....	777
35.4.1	Polyester.....	744	36.8.3	Bildung von Lactamen.....	778
35.4.2	Polyamide.....	745	36.8.4	N-Alkylierung und N-Arylierung.....	778
35.4.3	Phenoplaste.....	745	36.8.5	N-Acylierung.....	779
35.4.4	Aminoplaste.....	746	36.8.6	Abbau-Reaktionen und Umfunktionierungen.....	780
35.4.5	Epoxidharze.....	747	36.8.7	Polymere N-t-Butoxycarbonylaminosäuren.....	780
35.5	Molekülstruktur von Polymeren.....	748	36.8.8	Aminosäure-Derivate als chirale Auxiliare.....	781
35.5.1	Relative Molekülmasse.....	748	37	Peptide und Proteine	782
35.5.2	Stellungsisomerie.....	748	37.1	Klassifizierung und Nomenklatur.....	782
35.5.3	Verzweigungsgrad.....	749	37.2	Struktur der Peptidbindung.....	783
35.5.4	Relative Konfigurationsisomerie von Polyalkenen.....	749	37.3	Konformation (Sekundärstruktur) von Polypeptidketten.....	783
35.5.5	Taktizität von Polyalkenen.....	749	37.3.1	RAMACHANDRAN-Diagramme.....	783
35.5.6	Rotationsisomerie.....	751	37.3.2	α -Helix.....	785
35.6	Anwendungstechnisch relevante Eigenschaften.....	752	37.3.3	α -Keratin-Struktur.....	785
35.6.1	Kristallinität.....	752	37.3.4	β -Faltblatt.....	787
35.6.2	Plastizität.....	753	37.3.5	Physikalische Methoden zur Strukturbestimmung.....	789
35.6.3	Elastizität.....	753	37.4	Methoden der Peptidsynthese.....	790
35.6.4	Löslichkeit und Quellbarkeit.....	754	37.4.1	Knüpfung der Peptidbindung.....	790
35.7	Reaktionen von Polymeren.....	754	37.4.2	Schutzgruppen.....	793
35.7.1	Depolymerisationen.....	754	37.4.3	Strategie und Taktik der Peptidsynthese.....	796
35.7.2	Reaktionen unter Erhaltung der Polymerkette.....	754	37.4.4	Kombinatorische Synthese.....	798
35.8	Funktionelle Polymere.....	755	37.5	Methoden der Peptid-Sequenzierung.....	800
35.8.1	Ionenaustauscher.....	755	37.5.1	Reinigung von Peptiden.....	800
35.8.2	Elektronenaustauscher.....	756	37.5.2	Selektive Spaltungen von Peptidketten.....	800
35.8.3	Polymere Träger.....	756	37.5.3	Endgruppenanalyse.....	801
35.8.4	Makromolekulare Chelatbildner.....	758	37.5.4	Schrittweiser Abbau nach EDMAN.....	802
35.9	Anwendungsformen der Polymeren.....	758	37.6	Modifizierung von Seitenkettenfunktionen.....	802
			37.7	Ausgewählte Peptidwirkstoffe.....	804
			37.7.1	Peptidhormone.....	804

37.7.2	Peptidantibiotika	808	39.6.2	Aminozucker	861
37.7.3	Peptidtoxine	810	39.6.3	Verzweigte und ungesättigte Zucker	861
37.8	Proteine	811	39.7	Trennmethoden	862
37.8.1	Klassifizierung von Proteinen	811	39.8	Oligosaccharide	863
37.8.2	Struktur der Proteine Myoglobin und Lysozym	812	39.8.1	Disaccharide	863
38	Alkaloide	818	39.8.2	Trisaccharide, Cyclodextrine	865
38.1	Herkunft und Gewinnung der Alkaloide	818	39.9	Polysaccharide	865
38.2	Übersicht heterocyclischer Alkaloide	819	39.9.1	Struktur der Cellulose	866
38.2.1	Pyrrolidin-, Piperidin- und Pyridin-Alkaloide	819	39.9.2	Technische Gewinnung und chemische Modifikation der Cellulose	866
38.2.2	Tropan-Alkaloide	819	39.9.3	Stärke, Amylose und Amylopektin	867
38.2.3	Pyrrolizidin-, Indolizidin- und Chinolizidin-Alkaloide	820	39.9.4	Glycogen	868
38.2.4	Indol-Alkaloide	821	39.9.5	Chitin	869
38.2.5	Isochinolin-Alkaloide	823	39.9.6	Heparin, Hyaluronsäure, Chondroitinsulfate	869
38.2.6	Chinolin-Alkaloide	826	39.9.7	Inulin und Pektine	870
38.3	Übersicht nicht heterocyclischer Alkaloide	827	40	Nucleoside, Nucleotide, Nucleinsäuren	871
38.3.1	Phenylethylamine (Phenethylamine)	827	40.1	Bauprinzip der Nucleinsäuren	871
38.3.2	Amide und Lactame biogener Amine	828	40.2	Abbau der Nucleinsäuren	874
38.3.3	Cyclopeptid-Alkaloide	828	40.2.1	Bedingungen der Hydrolyse von Nucleosiden und Nucleotiden	874
38.4	Zur Biogenese der Alkaloide in Pflanzen	829	40.2.2	Enzymatische Spaltung von Polynucleotiden	875
38.4.1	Aminosäuren als biogenetische Vorstufen der Alkaloide	829	40.3	Eigenschaften von Nucleosiden und Nucleotiden	875
38.4.2	Biogenese der Isochinolin-Alkaloide im Schlafmohn	829	40.3.1	Eigenschaften der Phosphat-Gruppe	875
38.5	Exemplarische Alkaloid-Synthesen	831	40.3.2	Löslichkeit	876
38.5.1	Nicotin und Coniin	831	40.3.3	Tautomerie-Gleichgewichte	876
38.5.2	Tropan	832	40.3.4	Dissoziationsverhalten von Nucleotiden	877
38.5.3	Tryptamine	832	40.3.5	Bildung von Basenpaaren und Komplementärprinzip	877
38.5.4	Benzyltetrahydroisochinoline	833	40.3.6	Die Doppelhelix der DNA	878
39	Kohlenhydrate	834	40.3.7	Detektion der DNA-Denaturierung durch UV-Spektroskopie	880
39.1	Bedeutung, Klassifizierung und Nomenklatur der Zucker	834	40.3.8	Seltene Basen und RNA-Konformation	881
39.1.1	Bedeutung	834	40.4	Biologische Funktion der Nucleinsäuren	882
39.1.2	Klassifizierung und Nomenklatur	834	40.5	Nucleosid- und Nucleotid-Synthesen	884
39.2	Konstitution, relative und absolute Konfiguration	836	40.5.1	Phosphorylierungen	884
39.3	Cyclohalbacetal-Formen und Konformation	839	40.5.2	Synthese von Nucleosiden	886
39.3.1	Halbacetal-Bildung	839	40.5.3	Synthese von Nucleotiden	887
39.3.2	Gleichgewichte der Pyranosen und Furanosen	842	40.5.4	Synthese von Oligonucleotiden	888
39.3.3	Mutarotation	843	40.5.5	Phosphorsäuretriester-Methode zur Synthese von Gen-Fragmenten	888
39.3.4	Konformation der Pyranosen und anomerer Effekt	844	41	Lipide	890
39.3.5	NMR-Spektroskopie	845	41.1	Klassifizierung der Lipide	890
39.4	Carbonyl-Reaktionen der Kohlenhydrate	846	41.2	Vorkommen und Isolierung	891
39.4.1	Kettenverlängerung	847	41.2.1	Vorkommen	891
39.4.2	Reduktion zu Polyolen	848	41.2.2	Isolierung und Identifizierung	891
39.4.3	Oxidation endständiger Gruppen	849	41.3	Wechselwirkungen von Lipiden mit Wasser	892
39.4.4	Glycosidierungen	851	41.4	Fettsäuren	893
39.4.5	Reaktionen mit Thienen und Stickstoff-Nucleophilen	853	41.4.1	Vorkommen und Struktur wichtiger Fettsäuren	893
39.5	Polyol-Reaktionen	855	41.4.2	Physikalische Eigenschaften	895
39.5.1	Schutzgruppen für die Hydroxy-Funktionen	855	41.4.3	Chemische Eigenschaften	896
39.5.2	Oxidation von Hydroxy-Gruppen	857	41.4.4	Analytik der Fettsäuren	898
39.5.3	Nucleophile Substitutionen	858	41.5	Wachse	901
39.5.4	Glykolspaltung und andere Abbaureaktionen	859	41.6	Phosphatide, Glycolipide, Aminolipide	902
39.6	Deoxy-, Amino-, ungesättigte und verzweigte Zucker	860	41.6.1	Phosphatide	902
39.6.1	Deoxyzucker	860	41.6.2	Sphingolipide und Glycolipide	902
			41.7	Lipid-Membranen	904

41.7.1	Lipid-Doppelschichten	905	42.3	Ausgewählte Terpen-Synthesen	928
41.7.2	Aufbau biologischer Lipid-Membranen	907	42.3.1	Acyclische Mono- und Sesquiterpene	928
41.8	Industrielle Synthese von Detergentien	908	42.3.2	Cyclische Monoterpene	930
41.8.1	Alkylbenzensulfonate	908	42.3.3	Industrielle Synthese des Diterpens Vitamin A	931
41.8.2	Langkettige Alkylsulfate und andere Tenside	910	42.4	Stammgerüste und Nomenklatur der Steroide	934
42	Terpene und Steroide	912	42.5	Übersicht der Steroidwirkstoffe	935
42.1	Herkunft, Bauprinzip und Biogenese der Terpene ..	912	42.5.1	Sterole	935
42.1.1	Begriff, Bauprinzip, Klassifizierung	912	42.5.2	Gallensäuren	937
42.1.2	Vorkommen, Bedeutung	913	42.5.3	Steroidhormone	938
42.1.3	Biogenese	914	42.5.4	Herzglycoside	940
42.2	Übersicht der Terpene	916	42.5.5	Steroidsaponine	941
42.2.1	Hemi- und Monoterpene	916	42.5.6	Steroidalkaloide	941
42.2.2	Sesquiterpene	918	42.6	Exemplarische Steroidsynthese	942
42.2.3	Diterpene	920			
42.2.4	Triterpene	922	Kurzbibliographie	944	
42.2.5	Tetraterpene (Carotenoide)	925	Sachregister	947	
42.2.6	Prenylchinone	927			
42.2.7	Polyterpene	928			