

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Chemische Bindung</b>		
	in organischen Molekülen .....	1	
1.1	Einführung .....	1	
1.2	Energie .....	1	
1.3	Atomorbitale .....	1	
1.3.1	s-Orbitale .....	2	
1.3.2	p-Orbitale .....	3	
1.3.3	Elektronenspin und PAULI-Prinzip .....	4	
1.3.4	Elektronenkonfiguration leichter Atome .....	4	
1.4	Molekülorbitale und kovalente Bindung .....	5	
1.4.1	Arten der chemischen Bindung .....	5	
1.4.2	Überlappung von Atomorbitalen .....	5	
1.4.3	$\sigma$ - und $\pi$ -Molekülorbitale .....	7	
1.5	Bindungsdaten .....	8	
1.6	Hybridisierung der Atomorbitale des Kohlenstoffs .....	8	
1.7	Kovalente Bindung in einfachen organischen Molekülen .....	11	
1.7.1	CH-Bindungen des Methans .....	11	
1.7.2	CC-Einfachbindung .....	12	
1.7.3	CC-Doppelbindung .....	12	
1.7.4	CC-Dreifachbindung .....	14	
1.8	Reaktive Zwischenstufen .....	15	
1.8.1	Methyl-Radikal .....	15	
1.8.2	Methyl-Ionen .....	16	
1.8.3	Carbene .....	17	
1.9	Bindung in Ammoniak und Wasser .....	18	
1.10	Polarität kovalenter Bindungen .....	18	
1.10.1	Elektronegativität .....	18	
1.10.2	Dipolmomente von Molekülen .....	18	
1.10.3	Polarität von Verbindungen .....	19	
1.11	Interionische und intermolekulare Wechselwirkungen .....	20	
1.11.1	Interionische Wechselwirkung .....	20	
1.11.2	Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Wasserstoffbrücken .....	20	
1.11.3	Ionen-Dipol-Wechselwirkung .....	21	
1.11.4	VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung .....	21	
1.12	Physikalische Eigenschaften, Acidität und Basizität .....	22	
1.12.1	Kristallgitter .....	22	
1.12.2	Schmelzpunkt, Siedepunkt, Löslichkeit .....	22	
1.12.3	Säuren und Basen, Elektrophile und Nucleophile .....	23	
<b>2</b>	<b>Alkane</b> .....	24	
2.1	Homologe Reihe, Konstitution, Nomenklatur .....	24	
2.1.1	Homologe Reihe und Molekülmodelle der Alkane .....	24	
2.1.2	Konstitutionsisomerie .....	26	
2.1.3	Nomenklatur .....	27	
2.2	Physikalische Eigenschaften .....	29	
2.3	Molekülbau .....	30	
2.4	Konformation .....	30	
2.5	Industrielle Gewinnung der Alkane .....	32	
2.5.1	Alkane aus Erdgas, Erdöl und Kohle .....	32	
2.5.2	Treibstoffherstellung .....	33	
2.6	Darstellung von Alkanen .....	34	
2.6.1	Katalytische Hydrierung der Alkene .....	34	
2.6.2	Reduktion von Halogenalkanen .....	34	
2.6.3	Alkylierung metallorganischer Verbindungen .....	35	
2.6.4	KOLBE-Elektrolyse .....	36	
2.7	Reaktionen .....	36	
2.7.1	Vollständige Oxidation (Verbrennung) .....	37	
2.7.2	Partielle Oxidation .....	38	
2.7.3	Autoxidation .....	38	
2.7.4	Photohalogenierung .....	39	
2.7.5	Photosulfchlorierung .....	40	
2.7.6	Nitrierung von Alkanen .....	40	
<b>3</b>	<b>Radikalische Substitution</b> .....	41	
3.1	Mechanismus der Chlorierung des Methans .....	41	
3.2	Energetische Betrachtung der Photohalogenierung .....	43	
3.2.1	Aktivierungsenergie und Reaktionswärme .....	43	
3.2.2	Startreaktion .....	43	
3.2.3	Übergangszustände der Kettenreaktionsschritte .....	44	
3.3	Reaktionsgeschwindigkeit .....	46	
3.3.1	Äussere Einflüsse .....	46	
3.3.2	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Photohalogenierung .....	47	
3.3.3	Relative Reaktionsgeschwindigkeiten der Photohalogenierung .....	48	
3.4	Regioselektivität der Monohalogenierung .....	48	
3.5	Relative Stabilität von Alkyl-Radikalen .....	49	
3.5.1	Relative Stabilität und Energiegehalt .....	49	
3.5.2	Modelle zur Erklärung .....	50	
3.6	Mechanismen weiterer radikalischer Substitutionen .....	51	
<b>4</b>	<b>Alkene</b> .....	53	
4.1	Nomenklatur und Konstitutionsisomerie der Alkene .....	53	
4.2	Geometrie und Molekül-Orbital-Modell .....	54	
4.3	Relative Konfiguration, Konfigurationsisomerie .....	54	
4.3.1	(Z,E)-Isomere Alkene .....	54	
4.3.2	Physikalische Eigenschaften von (Z,E)-Isomeren .....	56	
4.4	Darstellung .....	57	
4.4.1	Pyrolytische Dehydrierung und Spaltung von Alkanen (Cracking) .....	57	
4.4.2	Partielle Hydrierung von Alkinen .....	57	
4.4.3	Alkenbildende $\beta$ -Eliminierungen .....	57	
4.4.4	Dehalogenierung von 1,2-Dihalogenalkanen .....	59	
4.4.5	Reduktive Kupplung von Carbonyl-Verbindungen: McMURRY-Reaktion .....	60	
4.4.6	Carbonyl-Alkenylierungen .....	60	

4.5	Reaktionen.....	61	7	<b>Alkine</b> .....	89
4.5.1	Addition von Wasserstoff (Katalytische Hydrierung).....	61	7.1	Nomenklatur und Konstitutionsisomerie der Alkine.....	89
4.5.2	Addition von Boran (Hydroborierung).....	63	7.2	Molekülgeometrie.....	89
4.5.3	Addition von Halogen (Halogenierung).....	63	7.3	Eigenschaften.....	89
4.5.4	Elektrophile Addition von Halogenwasserstoff (Hydrohalogenierung).....	64	7.4	Darstellung.....	90
4.5.5	Elektrophile Addition von Wasser (Hydratisierung).....	64	7.4.1	Ethin-Synthesen.....	90
4.5.6	Elektrophile Addition von Formaldehyd (PRINS-Reaktion).....	65	7.4.2	Doppelte Dehydrohalogenierung von Dihalogenalkanen.....	90
4.5.7	<i>cis</i> -Dihydroxylierung mit Osmiumtetroxid und Permanganat.....	65	7.4.3	Doppelte Dehalogenierung von Tetrahalogenalkanen.....	91
4.5.8	<i>trans</i> -Dihydroxylierung über Oxirane.....	65	7.4.4	Alkinylierung von Halogenalkanen.....	91
4.5.9	1,3-Dipolare Cycloaddition von Ozon (Ozonolyse).....	66	7.5	Reaktionen.....	91
4.5.10	Radikalische Addition und Substitution.....	66	7.5.1	CH-Acidität, Bildung von Alkynyliden.....	91
4.5.11	HECK-Reaktion.....	68	7.5.2	Hydrierung.....	92
4.5.12	En-Reaktion.....	68	7.5.3	Elektrophile Additionen.....	92
4.5.13	[2+2]-Cycloaddition.....	68	7.5.4	REPPE-Synthesen.....	94
4.5.14	Metathese.....	68	7.5.5	Dimerisierung von Ethin.....	94
4.5.15	Dimerisierung, Polymerisation.....	69	7.5.6	Cyclooligomerisierungen.....	95
5	<b>Eliminierung und Addition</b> .....	71	7.5.7	BERGMAN-Cyclisierung von Endiinen.....	95
5.1	Eliminierende Verbindungen, Abgangsgruppen.....	71	7.5.8	[2+2+1]-Cycloaddition (PAUSON-KHAND-Reaktion).....	95
5.2	Mechanismen Alken-bildender Eliminierungen.....	71	7.5.9	Isomerisierungen.....	96
5.2.1	Dehydratisierung von Alkoholen als monomolekulare $\beta$ -Eliminierung.....	71	7.5.10	Alkenylierung und Arylierung terminaler Alkine.....	96
5.2.2	Umlagerungen bei Dehydratisierungen.....	74	7.5.11	Oxidationen.....	97
5.2.3	Bimolekulare $\beta$ -Eliminierung (E2-Mechanismus).....	76	7.5.12	Oxidative Kupplung terminaler Alkine (GLASER-Kupplung).....	97
5.3	Stereoselektivität Alken-bildender $\beta$ -Eliminierungen.....	77	7.6	Natürliche Alkine.....	97
5.3.1	E1-Eliminierungen.....	77	8	<b>Cycloalkane</b> .....	98
5.3.2	E2-Eliminierungen.....	77	8.1	Klassifizierung und Nomenklatur der Cycloalkane.....	98
5.4	Elektrophile Addition.....	79	8.2	Physikalische Eigenschaften.....	99
5.4.1	Mechanismus.....	79	8.3	Konformation und Stabilität.....	99
5.4.2	Reaktivität der Alkene.....	79	8.3.1	Cyclopropan.....	99
5.4.3	Regioselektivität der Addition.....	79	8.3.2	Cyclobutan.....	100
5.4.4	Stereospezifität von Additionen.....	80	8.3.3	Cyclopentan.....	102
5.4.5	Umlagerungen bei Additionen.....	81	8.3.4	Cyclohexan.....	102
6	<b>Diene</b> .....	82	8.3.5	Mittlere und große Ringe.....	105
6.1	Kumulation und Konjugation von Doppelbindungen.....	82	8.4	Konfigurationsisomerie der Cycloalkane.....	105
6.2	Struktur des 1,3-Butadiens.....	82	8.4.1	Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan.....	105
6.2.1	Strukturdaten.....	82	8.4.2	Cyclohexan.....	106
6.2.2	Molekülorbital-Modell, Mesomerie und thermodynamische Stabilität.....	82	8.4.3	<i>cis</i> - und <i>trans</i> -Decalin.....	107
6.3	Konformation des 1,3-Butadiens.....	84	8.5	Verbrennungswärmen.....	108
6.4	Darstellung.....	85	8.6	Cycloalkan-Synthesen.....	108
6.4.1	Synthese konjugierter Diene.....	85	8.6.1	Dreiring-Synthesen.....	108
6.4.2	Synthese kumulierter Diene.....	86	8.6.2	Vierring-Synthesen.....	110
6.5	Reaktionen konjugierter Diene.....	87	8.6.3	Fünfring-Synthesen.....	111
6.5.1	Elektrophile 1,2- und 1,4-Addition.....	87	8.6.4	Sechsring-Synthesen.....	111
6.5.2	Radikalische Addition.....	87	8.6.5	Siebenring-Synthesen.....	113
6.5.3	1,3-Dien-Polymerisation.....	88	8.6.6	Synthese mittlerer und großer Ringe.....	113
6.5.4	[4+2]-Cycloaddition (DIELS-ALDER-Reaktion).....	88	8.7	Reaktionen.....	115
6.5.5	[4+1]-Cycloaddition.....	88	8.7.1	Ringöffnungen.....	116
			8.7.2	Ringerweiterungen.....	116
			8.7.3	Transannulare Reaktionen mittlerer Ringe.....	117
			8.7.4	Valenzisomerisierungen, Valenztautomere.....	117
			8.8	Reizvolle Ringe.....	118

<b>9</b>	<b>Benzen und Aromatizität</b> .....	119	<b>11</b>	<b>Substitutionen an Aromaten</b> .....	154
9.1	Struktur des Benzens .....	119	11.1	Mechanismus elektrophiler Substitutionen an Aromaten .....	154
9.2	Hydrierwärme und Mesomerieenergie des Benzens .....	121	11.1.1	$\pi$ -Komplex, Benzenium-Ion und Energieprofil .....	154
9.3	Valenzstrich-Formeln des Benzens .....	122	11.1.2	Nitrierung des Benzens .....	155
9.4	Molekülorbital-Modell des Benzens .....	123	11.1.3	Sulfonierung des Benzens .....	156
9.5	Benzen-Formel .....	124	11.1.4	Halogenierung des Benzens .....	157
9.6	HÜCKEL-Regel .....	124	11.1.5	Alkylierung nach FRIEDEL-CRAFTS .....	158
9.7	Aromatische Verbindungen, Überblick .....	126	11.1.6	Acylierung nach FRIEDEL-CRAFTS .....	159
			11.1.7	Aktivierende und desaktivierende Substituenten .....	160
			11.1.8	Orientierende Effekte .....	161
			11.1.9	Darstellung mehrfach substituierter Benzene .....	167
<b>10</b>	<b>Benzoide Aromaten</b> .....	128	11.2	Mechanismen nucleophiler Substitutionen am Aromaten .....	167
10.1	Nomenklatur benzoider Aromaten .....	128	11.2.1	Nucleophile Substitutionen an Arylhalogeniden .....	167
10.1.1	Monosubstituierte Benzene .....	128	11.2.2	Mechanismus der bimolekularen nucleophilen Substitution am Aromaten .....	169
10.1.2	Mehrfach substituierte Benzene .....	128	11.2.3	Monomolekulare nucleophile Substitution am Aromaten .....	171
10.2	Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe .....	129	11.3	Eliminierungs-Additions-Mechanismus .....	172
10.2.1	Aus Steinkohle .....	129	11.3.1	Mechanismus der Aminierung des Brombenzens ..	172
10.2.2	Aus Erdöl .....	129	11.3.2	Weitere nucleophile Substitutionen an nicht aktivierten Aromaten .....	174
10.3	Eigenschaften .....	130			
10.4	Benzen-Derivate durch elektrophile Substitution ..	130	<b>12</b>	<b>Polycyclische Aromaten</b> .....	175
10.4.1	Elektrophile aromatische Monosubstitution .....	131	12.1	Nomenklatur polycyclischer Aromaten .....	175
10.4.2	Dipolmomente, Basizität und Reaktivität substituierter Benzene .....	131	12.2	Bindungszustand und Mesomerie .....	176
10.4.3	Induktive Effekte von Substituenten am Benzen-Kern .....	133	12.3	Gewinnung polycyclischer Aromaten .....	178
10.4.4	Mesomere Effekte von Substituenten am Benzen-Kern .....	134	12.4	Typische Reaktionen .....	178
10.5	Regioselektivität elektrophiler Zweitsubstitutionen ..	136	12.4.1	Elektrophile aromatische Substitutionen des Naphthalens .....	178
10.6	Darstellung von Alkylbenzenen .....	138	12.4.2	Oxidation des Naphthalens .....	180
10.6.1	Alkylierung nach FRIEDEL-CRAFTS .....	138	12.4.3	Reduktion des Naphthalens .....	180
10.6.2	Transalkylierung und thermodynamische Kontrolle von Alkylierungen .....	139	12.4.4	Reaktionen des Anthracens und Phenanthrens ..	180
10.6.3	FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung .....	141	12.4.5	Enzymatische Epoxidation des Benzo[ <i>a</i> ]pyrens ..	182
10.6.4	Reduktion von Alkenylbenzenen .....	142	12.5	Ring-Synthesen (Benzoanellierungen) .....	182
10.6.5	Cyclotrimerisierung von Alkinen .....	142	12.5.1	Anthrachinon-Synthese .....	182
10.6.6	Cyclokondensation von Ketonen .....	142	12.5.2	HAWORTH-Synthese von Phenanthren-Derivaten ..	183
10.6.7	Alkylbenzen-Synthese nach WURTZ und FITTIG .....	142	12.5.3	ELBS-Reaktion .....	183
10.6.8	Alkylierung über Arylmagnesiumhalogenide .....	143	12.5.4	DÖTZ-Reaktion .....	183
10.7	Reaktionen der Alkylbenzene .....	143	12.6	Graphit und Fullerene .....	184
10.7.1	Halogenierung am Kern und in der Seitenkette .....	143			
10.7.2	Seitenketten-Halogenierung und Benzyl-Radikal ..	143	<b>13</b>	<b>Halogenalkane (Alkylhalogenide)</b> .....	185
10.7.3	Triphenylmethyl-Radikal .....	144	13.1	Klassifizierung der Halogenalkane .....	185
10.7.4	Reduktion (Hydrierung) und Oxidation .....	145	13.2	Eigenschaften .....	185
10.8	Darstellung der Alkenylbenzene .....	146	13.3	Darstellung .....	186
10.8.1	Styren-Synthese .....	146	13.3.1	Radikalische Halogenierung von Alkanen .....	186
10.8.2	Alkenylbenzene durch Eliminierung aus Phenylhalogenalkanen und Phenylalkanolen .....	147	13.3.2	Addition von Halogenwasserstoff an Alkene .....	187
10.8.3	Alkenylbenzene durch Alkylierung mit 1,3-Dienen ..	147	13.3.3	Addition von Halogen an Alkene .....	187
10.9	Reaktionen der Alkenylbenzene .....	147	13.3.4	Additionen an Diene .....	188
10.9.1	Elektrophile Addition an konjugierte Alkenylbenzene .....	147	13.3.5	Addition von HX und X <sub>2</sub> an Alkine .....	188
10.9.2	Radikalische Additionen an Alkenylbenzenen .....	148	13.3.6	Halogenalkene durch Dehydrohalogenierung .....	188
10.9.3	Darstellung ringsubstituierter Alkenylbenzene .....	148	13.3.7	Radikalische Bromierung in Allyl-Stellung durch N-Bromsuccinimid .....	189
10.10	Darstellung der Alkylbenzene .....	148	13.3.8	Darstellung von Fluoralkanen .....	190
10.11	Eigenschaften und Darstellung der Arylhalogenide .....	149	13.3.9	Darstellung von Iodalkanen .....	191
10.11.1	Physikalische Eigenschaften .....	149	13.3.10	Halogenalkane aus Alkoholen .....	191
10.11.2	Herstellung der Halogenaromaten .....	150			
10.11.3	Chemische Eigenschaften von Halogenaromaten (Arylhalogeniden) .....	152			

13.3.11	Bromalkane durch HUNSDIECKER- Decarboxylierung.....	193	15.7	Glykolspezifische Reaktionen .....	226
13.3.12	Darstellung und Eigenschaften von Oligohalogenmethanen .....	193	15.7.1	Glykolspaltung .....	226
13.4	Reaktionen.....	194	15.7.2	Pinakol-Dehydratisierung und Umlagerung .....	227
13.4.1	Nucleophile Substitution und Eliminierung in Konkurrenz .....	194	<b>16</b>	<b>Ether .....</b>	<b>228</b>
13.4.2	Nucleophile Substitutionen .....	195	16.1	Nomenklatur der Ether .....	228
13.4.3	GRIGNARD-Reaktion .....	195	16.2	Struktur und physikalische Eigenschaften .....	229
13.4.4	CC-Verknüpfungen mit Organohalogen- Verbindungen .....	196	16.3	Darstellung .....	230
<b>14</b>	<b>Nucleophile Substitution an Aliphaten .....</b>	<b>198</b>	16.3.1	Bimolekulare Dehydratisierung von Alkoholen .....	230
14.1	Übersicht nucleophiler Substitutionen an Aliphaten.....	198	16.3.2	Nucleophile Substitution von Halogenalkanen durch Alkoholate und Phenolate (WILLIAMSON-Synthese).....	231
14.2	Mechanismen .....	199	16.3.3	Veretherung von Halogenalkanen mit Silbercarbonat .....	232
14.2.1	Bimolekularer Mechanismus $S_N2$ .....	199	16.3.4	O-Methylierung von Alkoholen und Phenolen durch Diazomethan .....	232
14.2.2	Monomolekularer Mechanismus $S_N1$ .....	201	16.3.5	Synthesen von Ethern mit GRIGNARD- Verbindungen .....	233
14.3	Struktur und Reaktivität .....	203	16.3.6	Alkenylether durch Addition von Alkoholen an Alkine .....	233
14.3.1	Effekte der Alkyl-Gruppen .....	203	16.3.7	Enolether durch Eliminierung von Alkohol aus Acetalen.....	233
14.3.2	Effekte der austretenden Gruppe .....	204	16.4	Darstellung von Epoxiden (Oxiranen) .....	234
14.3.3	Nucleophilie .....	205	16.4.1	Katalytische Oxidation von Alkenen.....	234
14.3.4	Lösemittelabhängigkeit.....	205	16.4.2	Eliminierung von Halogenwasserstoff aus Halohydrinen .....	234
14.3.5	$S_N1$ - und $S_N2$ -Reaktionen in Konkurrenz .....	207	16.4.3	Epoxidation von Alkenen mit Peroxycarbonsäuren .....	234
14.4	Spezielle Substitutionsmechanismen.....	207	16.5	Reaktionen .....	234
14.4.1	$S_Ni$ -Mechanismus .....	207	16.5.1	Bildung von Oxonium-Verbindungen .....	234
14.4.2	Substitutionen an Allyl-Verbindungen .....	208	16.5.2	Autoxidation .....	235
14.4.3	Reaktivität von Vinyl- und Alkynyl-Verbindungen .....	208	16.5.3	Ether-Spaltung .....	235
<b>15</b>	<b>Alkohole und Glykole.....</b>	<b>209</b>	16.5.4	Ether-Umlagerungen .....	236
15.1	Klassifizierung der Alkohole .....	209	16.6	Ether als Schutzgruppen .....	237
15.2	Nomenklatur .....	209	16.7	Methylvinylether und Ethylenoxid als Schlüsselprodukte der organischen Synthese.....	237
15.3	Struktur und thermodynamische Eigenschaften .....	210	16.7.1	Synthesen mit Methylvinylether .....	238
15.4	Darstellung von Alkoholen.....	213	16.7.2	Synthesen mit Oxiran (Ethylenoxid).....	238
15.4.1	Technische Synthesen von Methanol und Ethanol .....	213	<b>17</b>	<b>Carbonsäuren und ihre Derivate .....</b>	<b>239</b>
15.4.2	Ethanol durch alkoholische Gärung .....	213	17.1	Nomenklatur der Carbonsäuren.....	239
15.4.3	Hydratisierung von Alkenen .....	213	17.2	Wasserstoffbrücken-Bindung von Carbonsäuren... ..	242
15.4.4	Hydroborierung und Oxidation .....	214	17.3	Struktur der Carboxy-Gruppe.....	242
15.4.5	Reduktion von Carbonyl-Verbindungen .....	215	17.4	Carbonsäure-Derivate .....	243
15.4.6	Alkohole aus Carbonyl-Verbindungen und Alkylmagnesiumhalogeniden (GRIGNARD- Verbindungen) .....	216	17.5	Synthese von Carbonsäuren .....	243
15.4.7	Alkohole aus Epoxiden und Alkylmagnesium- halogeniden.....	217	17.5.1	Einführung der Carboxy-Gruppe durch Kohlenmonoxid (Carbonylierung) .....	243
15.4.8	Hydrolyse von Halogenalkanen .....	217	17.5.2	Einführung der Carboxy-Gruppe durch Kohlendioxid (Carboxylierung) .....	245
15.5	Darstellung von 1,2-Diolen .....	218	17.5.3	Acylierung von Aromaten mit Säureanhydriden .....	245
15.5.1	Dihydroxylierung von Alkenen .....	218	17.5.4	Carbonsäuren durch Oxidation .....	246
15.5.2	Hydrolyse von Halohydrinen .....	218	17.5.5	Hydrolyse von Carbonsäure-Derivaten.....	247
15.5.3	Bimolekulare Reduktion von Aldehyden und Ketonen .....	219	17.5.6	Homologisierung (Kettenverlängerung) von Carbonsäuren.....	247
15.6	Reaktionen der Alkohole .....	219	17.5.7	Alkylierung von Malonsäureestern.....	248
15.6.1	Alkohole als LEWIS-Basen .....	219	17.5.8	$\alpha,\beta$ -Ungesättigte Carbonsäuren durch KNOEVE- NAGEL-Kondensation von Malonsäureestern .....	249
15.6.2	Alkohole als Säuren.....	220	17.5.9	$\alpha,\beta$ -Ungesättigte Carbonsäuren durch PERKIN-Reaktion.....	249
15.6.3	Oxidation von Alkoholen.....	220			
15.6.4	Veresterung von Alkoholen .....	222			
15.6.5	Nucleophile Substitution der Hydroxy-Gruppe durch Halogen .....	223			
15.6.6	Dehydratisierung von Alkoholen.....	224			

17.6	Acidität von Carbonsäuren .....	250	18.3.3	Übersetzung der D,L- in die R,S-Deskriptoren .....	272
17.6.1	Dissoziationsgleichgewicht in wässrigen Lösungen .....	250	18.3.4	Racemate .....	273
17.6.2	Salze der Carbonsäuren .....	250	18.4	Bestimmung der absoluten Konfiguration .....	273
17.6.3	Struktur und Modell des Carboxylat-Anions .....	251	18.5	Verbindungen mit mehreren Asymmetriezentren ...	274
17.6.4	Einflüsse von Substituenten auf die Acidität .....	251	18.5.1	Zwei verschiedene asymmetrisch substituierte C-Atome .....	274
17.6.5	Acidität von Dicarbonsäuren .....	253	18.5.2	Zwei gleiche asymmetrisch substituierte C-Atome .....	275
17.7	Reaktionen der Carboxy-Gruppe .....	253	18.5.3	Enantiomere Cycloalkane .....	276
17.7.1	Veresterung, Carbonsäureester .....	253	18.6	Enantiomere ohne asymmetrisch substituierte C-Atome .....	277
17.7.2	Reduktion zu primären Alkoholen .....	254	18.6.1	Heteroatome als Asymmetriezentren .....	277
17.7.3	Carbonsäurehalogenierung .....	254	18.6.2	Axiale Chiralität .....	278
17.7.4	Bildung von Säureanhydriden .....	255	18.6.3	Planare Chiralität und Helicität .....	279
17.7.5	Bildung von Säureamiden .....	256	18.7	Racemat-Trennungen .....	280
17.7.6	Decarboxylierung .....	256	18.7.1	Die klassische Methode von PASTEUR .....	280
17.8	Nucleophile Substitution von Carbonsäure- halogeniden .....	257	18.7.2	Trennung nach Bildung von Diastereomeren .....	280
17.8.1	Hydrolyse und Perhydrolyse .....	257	18.7.3	Enzymatische Racemat-Trennungen .....	282
17.8.2	Alkoholyse .....	258	18.7.4	Chromatographische Racemat-Trennungen .....	283
17.8.3	Ammonolyse und Aminolyse .....	258	18.8	Prochiralität, Enantiotopie und Diastereotopie .....	283
17.8.4	Hydrazinolyse .....	258	18.8.1	Prochiralität am tetraedrischen C-Atom .....	284
17.8.5	Reaktion mit Hydroxylamin .....	258	18.8.2	Prochiralität am trigonalen C-Atom .....	284
17.8.6	Reaktion mit Alkaliiziden .....	259	18.9	Stereo- und Enantioselektivität von Reaktionen .....	285
17.8.7	Katalytische Hydrierung (ROSENMUND-Reduktion) ..	259	18.9.1	Inversion, Retention und Racemisierung .....	285
17.8.8	Carbonsäurehalogenide als Reagenzien zur C-Acylierung .....	259	18.9.2	Stereoselektivität, Stereospezifität .....	287
17.9	Nucleophile Substitution von Carbonsäureestern ...	259	18.9.3	Asymmetrische (enantioselektive) Synthesen .....	287
17.9.1	Esterverseifung .....	259	<b>19</b>	<b>Substituierte Carbonsäuren .....</b>	<b>291</b>
17.9.2	Ammonolyse (Aminolyse) von Estern .....	260	19.1	Nomenklatur substituierter Carbonsäuren .....	291
17.9.3	Umesterung .....	261	19.2	Physikalische Eigenschaften und Acidität .....	291
17.9.4	Reaktion mit GRIGNARD-Verbindungen .....	261	19.3	Halogen-carbonsäuren .....	293
17.10	Reduktion von Carbonsäureestern .....	261	19.3.1	Synthesen .....	293
17.10.1	Reduktion zu primären Alkoholen .....	261	19.3.2	Reaktionen .....	295
17.10.2	Reduktive Kupplung (Acyloin-Kondensation) .....	262	19.4	Hydroxycarbonsäuren .....	296
17.11	CH-Acidität von Carbonsäureestern, Folgereaktionen .....	263	19.4.1	Synthesen .....	296
17.11.1	C-Alkylierung von Malonestern .....	264	19.4.2	Reaktionen .....	297
17.11.2	KNOVENAGEL-Alkenylierung .....	264	19.5	Oxocarbonsäuren und ihre Ester .....	300
17.11.3	MICHAEL-Addition .....	264	19.5.1	Synthesen .....	300
17.11.4	CLAISEN-Esterkondensation .....	265	19.5.2	Reaktionen der Oxocarbonsäuren .....	301
17.11.5	Intramolekulare Kondensation von Diestern (DIECKMANN-Kondensation) .....	265	19.5.3	Oxo-Enol-Tautomerie des Acetessigesters .....	304
17.12	Spezielle Reaktionen von Dicarbonsäuren und Derivaten .....	266	<b>20</b>	<b>Aldehyde und Ketone .....</b>	<b>306</b>
17.12.1	Thermische Decarboxylierung und Cyclokondensation .....	266	20.1	Übersicht .....	306
17.12.2	Bildung cyclischer Dicarbonsäureimide .....	267	20.2	Nomenklatur .....	306
17.12.3	Reaktionen cyclischer Dicarbonsäureimide .....	267	20.2.1	IUPAC-Bezeichnungen .....	306
17.12.4	Maleinsäureanhydrid als elektronenarmes Dienophil .....	268	20.2.2	Trivialnamen .....	307
17.12.5	Maleinsäureanhydrid als elektronenarmes Enophil bei En-Reaktionen .....	268	20.3	Molekülorbital-Modell der Carbonyl-Gruppe .....	307
<b>18</b>	<b>Chiralität .....</b>	<b>269</b>	20.4	Physikalische Eigenschaften .....	308
18.1	Asymmetriezentren und Chiralität .....	269	20.5	Darstellung von Aldehyden .....	310
18.2	Optische Aktivität und spezifische Drehung .....	269	20.5.1	Oxidation von Methyl- und Hydroxymethyl- Gruppen .....	310
18.3	Bezeichnung der absoluten Konfiguration .....	270	20.5.2	Überführung der Halomethyl- in die Formyl- Gruppe .....	311
18.3.1	CAHN-INGOLD-PRELOG-Konvention [ <sup>c</sup> CIP, (R)- und (S)-Deskriptoren] .....	270	20.5.3	NEF-Reaktion .....	311
18.3.2	FISCHER-Konvention (D- und L-Deskriptoren) .....	271	20.5.4	Reduktion von Carbonsäure-Derivaten und Nitrilen .....	312
			20.5.5	Spaltung von Glykolen und Ozoniden .....	313
			20.5.6	Hydrolyse von Sauerstoff-Heterocyclen .....	313

20.5.7	Formylierung von Alkenen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff.....	313	20.11.3	WILLGERODT- UND WILLGERODT-KINDLER-Reaktion von Alkylalkylketonen .....	339
20.5.8	Formylierung mit Orthoameisensäureestern.....	314	20.11.4	CLEMMENSEN-Reduktion.....	340
20.5.9	Formylierung von Aromaten durch Formanilide (VILSMEIER-Formylierung).....	314	20.11.5	MCMURRY-Reaktion.....	340
20.5.10	Formylierung von Aromaten durch Formylhalogenide .....	315	20.11.6	WOLFF-KISHNER-Reduktion.....	341
20.5.11	Formylierung von Aromaten durch Cyanid und Chlorwasserstoff.....	315	20.11.7	BAMFORD-STEVENSON- und SHAPIRO-Reaktion zur Synthese von Alkenen .....	341
20.5.12	Formylierung von Aromaten durch Chloroform.....	315	20.12	CH-Acidität und Keto-Enol-Tautomerie der 1,3-Diketone .....	342
20.5.13	Industrielle Verfahren zur Herstellung von Acet- und Benzaldehyd .....	316	<b>21</b>	<b>Phenole und Chinone .....</b>	<b>344</b>
20.6	Darstellung von Ketonen .....	316	21.1	Klassifizierung der Phenole.....	344
20.6.1	Oxidation sekundärer Alkohole .....	316	21.2	Nomenklatur der Phenole .....	344
20.6.2	Oxidation aktivierter Methylen-Gruppen.....	317	21.3	Physikalische Eigenschaften der Phenole.....	345
20.6.3	Bimolekulare Decarboxylierung und Dehydratisierung von Carbonsäuren .....	317	21.4	Darstellung von Phenolen.....	347
20.6.4	Addition von GRIGNARD-Verbindungen an Nitrile .....	317	21.4.1	Technische Phenol-Synthese (HOCK-Prozess) .....	347
20.6.5	Acylierung von Dialkylcadmium.....	318	21.4.2	Hydrolyse von Chlorbenzen-Derivaten .....	348
20.6.6	Spaltung der Ozonide von Tetraalkylethenen.....	318	21.4.3	Katalytische Oxidation methylierter Aromaten.....	349
20.6.7	Acylierung von Alkenen .....	318	21.4.4	Alkali-Schmelze von Arensulfonaten .....	349
20.6.8	Acylierung von Aromaten mit Carbonsäurehalogeniden .....	318	21.4.5	Phenole aus Arenaminen.....	350
20.6.9	Acylierung von Aromaten durch Nitrile.....	319	21.4.6	Dienon-Phenol-Umlagerung.....	350
20.7	Reaktivität der Carbonyl-Gruppe.....	319	21.5	Mesomerie und Acidität der Phenole .....	350
20.8	Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Basen.....	320	21.5.1	Mesomerie .....	350
20.8.1	Bildung von Hydraten .....	320	21.5.2	Acidität.....	351
20.8.2	Bildung von Acetalen und Ketalen .....	321	21.5.3	Substituenteneinflüsse auf die Acidität .....	352
20.8.3	Addition von Hydrogensulfid.....	322	21.6	Reaktionen der Phenole.....	353
20.8.4	Bildung von Iminen mit Ammoniak und primären Aminen.....	323	21.6.1	Veretherung.....	353
20.8.5	Bildung von Hydrazonen, Azinen, Oximen und Semicarbazonen.....	324	21.6.2	Veresterung.....	353
20.8.6	Bildung von Enaminen mit sekundären Aminen .....	325	21.6.3	Phenole als Enole .....	354
20.9	Reaktionen mit Hydrid-Anionen.....	326	21.6.4	Oxidation zu Chinonen .....	354
20.9.1	Reduktion mit komplexen Metallhydriden .....	326	21.6.5	Oxidation zu Aroxyl-Radikalen und Peroxiden .....	355
20.9.2	MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY-Reduktion von Ketonen .....	326	21.6.6	Elektrophile Substitutionen.....	356
20.9.3	CANNIZZARO-Disproportionierung aromatischer Aldehyde.....	326	21.6.7	BUCHERER-Reaktion der Naphthole .....	356
20.10	Reaktionen mit Carbanionen und CH-Säuren .....	327	21.7	Nomenklatur und einige Eigenschaften der Chinone.....	358
20.10.1	1,2-Addition von GRIGNARD-Verbindungen .....	327	21.8	Darstellung von Chinonen.....	359
20.10.2	Carbonyl-Alkenylierungen .....	328	21.8.1	Oxidation von Phenolen und primären aromatischen Aminen .....	359
20.10.3	Aldol-Reaktionen .....	329	21.8.2	Oxidation von Arenen.....	360
20.10.4	Cyanhydrin-Reaktion.....	331	21.8.3	FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Arenen durch Phthalsäureanhydrid .....	361
20.10.5	Benzoïn- und STETTER-Reaktion der Arenaldehyde .....	333	21.9	Reaktionen der Chinone .....	361
20.10.6	Alkinylierung von Carbonyl-Verbindungen .....	334	21.9.1	Redoxgleichgewicht Chinon-Hydrochinon .....	361
20.10.7	PASSERINI- und UGI-Reaktionen mit Isocyaniden.....	334	21.9.2	Autoxidation der Anthrahydrochinone.....	362
20.10.8	Homologisierung von Aldehyden und Ketonen mit Diazomethan.....	335	21.9.3	Additionen .....	362
20.10.9	KNOEVENAGEL-Alkenylierung .....	336	21.9.4	Carbonyl-Reaktionen .....	362
20.10.10	PERKIN-Reaktion .....	336	21.9.5	HOOKER-Oxidation .....	363
20.10.11	MANNICH-Reaktion .....	336	<b>22</b>	<b>Amine.....</b>	<b>364</b>
20.10.12	BAYLIS-HILLMAN-Hydroxyalkylierung.....	337	22.1	Amine als Derivate des Ammoniaks .....	364
20.10.13	Anellierung von Cycloalkanonen.....	338	22.2	Nomenklatur .....	364
20.11	Oxidation und Reduktion der Carbonyl-Gruppe.....	338	22.3	Struktur und physikalische Eigenschaften .....	366
20.11.1	Oxidation von Aldehyden .....	338	22.3.1	Geometrie und Molekülorbital-Modell .....	366
20.11.2	BAEYER-VILLIGER-Oxidation von Ketonen.....	339	22.3.2	Inversion von Aminen .....	367
			22.3.3	Enantiomere Ammonium-Salze und Amin-N-oxide.....	367
			22.3.4	Physikalische Eigenschaften .....	368
			22.4	Darstellung .....	370

22.4.1	Alkylierung von Ammoniak .....	370	23.7.1	Bildung von Phenolen über Aryldiazonium-Salze...	402
22.4.2	Alkylierung von Kalium-Phthalimid (GABRIEL-Synthese) .....	371	23.7.2	Bildung von Fluorarenen aus Aryldiazonium-tetrafluorboraten (BALZ-SCHIEHMANN-Reaktion).....	403
22.4.3	Palladium-katalysierte Aminierung von Arylhalogeniden .....	371	23.7.3	Bildung von Arylaziden über Aryldiazonium-Salze .....	403
22.4.4	Addition von Ammoniak und Aminen an Doppelbindungen .....	372	23.7.4	Reduktion von Aryldiazonium-Salzen .....	403
22.4.5	Addition von Ammoniak und Aminen an Oxiran .....	372	23.8	Azo-Aromaten, Azo-Kupplung .....	404
22.4.6	Reduktion von Nitro-Verbindungen .....	373	23.8.1	Struktur der Azo-Arene .....	404
22.4.7	Reduktion von Oximen, Nitrilen und Carbonsäureamiden .....	374	23.8.2	Darstellung von Azo-Arenen durch Azo-Kupplung .....	404
22.4.8	Reduktive Aminierung von Carbonyl-Verbindungen .....	375	23.8.3	Andere Methoden zur Darstellung aromatischer Azo-Verbindungen .....	408
22.4.9	Reduktive Alkylierung von Aminen (LEUCKART-WALLACH-Reaktion .....	376	23.9	Organostickstoff-Verbindungen, Übersicht .....	408
22.4.10	Synthese primärer Amine durch Umlagerungen .....	376	<b>24</b>	<b>Organoschwefel-Verbindungen</b> .....	410
22.4.11	Synthese von Benzidin-Derivaten durch Benzidin-Umlagerung .....	379	24.1	Übersicht, Nomenklatur und Vorkommen .....	410
22.5	Basizität .....	380	24.2	Thiole.....	410
22.5.1	Basizitätskonstante .....	380	24.2.1	Darstellung .....	410
22.5.2	Basizität aliphatischer Amine .....	381	24.2.2	Thermodynamische Eigenschaften .....	412
22.5.3	Basizität aromatischer Amine.....	381	24.2.3	Reaktionen .....	413
22.5.4	Substituenteneinflüsse auf die Basizität aromatischer Amine.....	382	24.3	Thiophenole.....	414
22.6	Reaktionen .....	383	24.3.1	Darstellung .....	414
22.6.1	Bildung <i>N</i> -substituierter Ammonium-Salze .....	383	24.3.2	Reaktionen .....	414
22.6.2	Reaktion mit salpetriger Säure .....	383	24.4	Thioether (Dialkylsulfide).....	415
22.6.3	<i>N</i> -Oxidation.....	384	24.4.1	Darstellung .....	415
22.6.4	<i>N</i> -Halogenierung .....	385	24.4.2	Reaktionen .....	416
22.6.5	<i>N</i> -Acylierung .....	386	24.5	Disulfide.....	417
22.6.6	<i>N</i> -Alkylierung .....	387	24.5.1	Darstellung .....	417
22.6.7	HOFMANN-Eliminierung von Tetraalkylammoniumhydroxiden .....	388	24.5.2	Reaktionen .....	418
22.6.8	COPE-Eliminierung tertiärer Amin- <i>N</i> -oxide .....	389	24.6	Thioaldehyde, Thioketone, Thioacetale, Thioketale .....	418
22.6.9	Elektrophile Substitution aromatischer Amine .....	390	24.7	Dithiocarbonsäuren, Thiol- und Thionsäuren .....	419
<b>23</b>	<b>Organostickstoff-Verbindungen</b> .....	391	24.8	Sulfoxide (S-Oxide) .....	420
23.1	Diazoalkane .....	391	24.8.1	Darstellung .....	420
23.1.1	Konstitution und Eigenschaften .....	391	24.8.2	Physikalische Eigenschaften .....	420
23.1.2	Darstellung .....	391	24.8.3	Reaktionen .....	420
23.1.3	Reaktionen der Diazoalkane .....	392	24.9	Sulfone (S-Dioxide) .....	423
23.2	Diazocarbonsäureester .....	395	24.9.1	Darstellung .....	423
23.2.1	Bildung .....	395	24.9.2	Reaktionen .....	424
23.2.2	Reaktivität .....	396	24.10	Sulfensäure-Derivate .....	424
23.3	Diazoketone.....	397	24.10.1	Bildung .....	424
23.3.1	Bildung .....	397	24.10.2	Reaktionen .....	425
23.3.2	Reaktivität.....	397	24.11	Sulfinsäuren .....	425
23.4	Azoalkan-Derivate .....	398	24.11.1	Bildung .....	425
23.4.1	Klassifizierung und Bildung .....	398	24.11.2	Stabilität, Acidität, optische Aktivität .....	426
23.4.2	Reaktionen .....	398	24.11.3	Reaktionen .....	426
23.5	Aryldiazonium-Salze.....	400	24.12	Sulfonsäuren .....	426
23.6	Radikalische Spaltung von Aryldiazonium-Ionen....	400	24.12.1	Darstellung der Säuren und ihrer Chloride .....	426
23.6.1	Darstellung von Halogenaromaten aus Aryldiazonium-Salzen (SANDMEYER-Reaktion) .....	400	24.12.2	Acidität und Wasserlöslichkeit von Sulfonsäuren .....	428
23.6.2	Mercurierung über Aryldiazonium-Salze (NESMEJANOW-Reaktion) .....	401	24.12.3	Reaktionen der Sulfonsäuren und Sulfochloride ....	429
23.6.3	Arylierung von Aromaten durch Aryldiazonium-Salze (GOMBERG-BACHMANN-Reaktion) .....	401	<b>25</b>	<b>Kohlensäure-Derivate</b> .....	431
23.7	Ionische Spaltung von Aryldiazonium-Ionen.....	402	25.1	Kohlensäure .....	431
			25.2	Kohlensäurehalogenide .....	431
			25.2.1	Phosgen .....	431
			25.2.2	Reaktionen von Phosgen .....	432
			25.3	Kohlensäureesterchloride .....	433
			25.4	Kohlensäureester .....	434
			25.5	Carbaminsäure, Urethane.....	434
			25.6	Harnstoffe.....	435

25.6.1	Bildung von Harnstoff .....	435	27.4.4	Inversion und Retention bei sigmatropen Verschiebungen .....	472
25.6.2	Reaktionen von Harnstoff .....	436	27.4.5	En-Reaktion .....	474
25.6.3	Alkylharnstoffe .....	437			
25.7	Guanidin .....	438	<b>28</b>	<b>Molekülspektroskopie zur Strukturaufklärung</b> ..	476
25.7.1	Basizität und Bindungszustand .....	438	28.1	Überblick .....	476
25.7.2	Darstellung .....	438	28.2	UV- und Lichtabsorptions-Spektrometrie .....	477
25.7.3	Reaktionen .....	439	28.2.1	Spektralbereich .....	477
25.8	Kohlensäurehydrazide .....	439	28.2.2	Messmethodik .....	478
25.8.1	Semicarbazid .....	440	28.2.3	Elektronenübergänge in organischen Molekülen ...	479
25.8.2	Carbazide .....	440	28.2.4	Chromophore, Auxochrome .....	480
25.8.3	Esterhydrazide der Kohlensäure .....	440	28.2.5	Lichtabsorption und Farbe .....	482
25.9	Azidokohlensäureester .....	440	28.2.6	Anwendungsbereiche .....	483
25.10	Thiokohlensäure-Derivate .....	441	28.3	Infrarotspektroskopie .....	485
25.11	Dithiokohlensäure-Derivate .....	442	28.3.1	Spektralbereich .....	485
25.12	Tri thiokohlensäure .....	442	28.3.2	Messmethodik .....	485
25.13	Carbodiimide .....	443	28.3.3	Gruppenschwingungen in organischen Molekülen	486
			28.3.4	Fingerabdruck-Bereich des Infrarotspektrums .....	488
<b>26</b>	<b>Umlagerungen</b> .....	444	28.3.5	Anwendungsbereiche .....	490
26.1	Anionotrope 1,2-Verschiebungen .....	444	28.4	RAMAN-Spektroskopie .....	495
26.1.1	Allgemeine Mechanismen anionotroper 1,2-Verschiebungen (Sextett-Umlagerungen) .....	444	28.4.1	RAMAN-Streuung .....	495
26.1.2	1,2-Verschiebungen von C zu C .....	445	28.4.2	RAMAN-Spektrum .....	495
26.1.3	1,2-Verschiebungen von C zu N über Nitrene und Nitrenium-Ionen .....	448	28.4.3	Anwendung von RAMAN-Spektren .....	495
26.1.4	Verschiebungen von C zu O .....	449	28.5	Kernmagnetische Resonanz .....	497
26.2	Kationotrope 1,2-Verschiebungen über Carbanionen .....	450	28.5.1	Kernpräzession und Kernspin-Zustände .....	497
26.2.1	FAVORSKII-Umlagerung (von C nach C) .....	450	28.5.2	NMR-Spektrometer und NMR-Spektrum .....	498
26.2.2	STEVENS-Umlagerung (von N nach C) .....	451	28.5.3	Chemische Verschiebungen .....	499
26.2.3	WITTIG-Umlagerung (von O nach C) .....	451	28.5.4	Messung chemischer Verschiebungen .....	499
26.3	Radikalische 1,2-Verschiebungen .....	451	28.5.5	Integration der Signale und quantitative Analyse ...	501
26.4	Umlagerungen an benzenoiden Ringen .....	452	28.5.6	Konstitutionsmerkmale und Protonen- Verschiebung .....	502
26.4.1	Umlagerungen vom $S_E$ -Typ .....	452	28.5.7	Kopplungskonstanten .....	511
26.4.2	Umlagerungen vom $S_W$ -Typ .....	453	28.5.8	Strukturmerkmale und Kopplungskonstanten .....	515
26.5	Sigmatrope Umlagerungen .....	454	28.5.9	Beispiel zur Herleitung der Konstitution aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum .....	522
26.5.1	[1,5]-sigmatrope Verschiebung .....	454	28.5.10	Chemische Methoden der Signalzuordnung .....	524
26.5.2	COPE-Umlagerung als [3,3]-sigmatrope Verschiebung .....	454	28.5.11	Besondere Messtechniken .....	525
26.5.3	Hetero-COPE-Umlagerungen .....	455	28.6	Kohlenstoff-13-Resonanz .....	529
			28.6.1	Wichtigste Messmethoden .....	529
<b>27</b>	<b>Orbitalsymmetrie</b> .....		28.6.2	$^{13}\text{C}$ -Verschiebungen .....	534
	<b>bei konzertierten Reaktionen</b> .....	456	28.6.3	CH-Kopplungskonstanten .....	536
27.1	Phasenbeziehung von p-Orbitalen .....	456	28.6.4	Beispiel zur Konstitutionsermittlung durch Kohlenstoff-13-Resonanz .....	537
27.2	Elektrocyclische Reaktionen .....	458	28.7	Massenspektrometrie .....	539
27.2.1	Definitionen .....	458	28.7.1	Messmethodik .....	539
27.2.2	WOODWARD-HOFFMANN-Regeln für elektrocyclische Reaktionen .....	460	28.7.2	Isotopenpeaks .....	541
27.3	Cycloadditionen .....	463	28.7.3	Molekül-Peak, Molekül-Ion .....	542
27.3.1	Definitionen .....	463	28.7.4	Fragment- und metastabile Ionen .....	542
27.3.2	WOODWARD-HOFFMANN-Regeln für konzertierte Cycloadditionen .....	464	28.7.5	Fragmentierungen organischer Molekül-Ionen .....	543
27.3.3	Cycloreversionen .....	467	28.7.6	Erkennung funktioneller Gruppen .....	549
27.4	Sigmatrope Reaktionen .....	468	28.7.7	Herleitung der Konstitution aus dem Massenspektrum .....	549
27.4.1	Definitionen .....	468			
27.4.2	WOODWARD-HOFFMANN-Regeln für sigmatrope Reaktionen .....	469	<b>29</b>	<b>Photoreaktionen</b> .....	553
27.4.3	Beispiele zu den Auswahlregeln .....	472	29.1	Anregung von Photoreaktionen .....	553
			29.1.1	Energiebedarf .....	553
			29.1.2	Verhalten angeregter Moleküle .....	553
			29.2	Photosensibilisierung .....	556

29.3	Quantenausbeute .....	557	<b>31</b>	<b>Organosilicium-Verbindungen</b> .....	593
29.4	Blitzlicht-Photolyse .....	558	31.1	Organo-Si- und C-Verbindungen im Vergleich .....	593
29.5	Präparative Photochemie .....	558	31.2	Herstellung der Silane .....	594
29.5.1	Photoinduzierte Einführung funktioneller Gruppen .....	558	31.2.1	Halogensilane .....	594
29.5.2	Photofragmentierungen .....	560	31.2.2	Alkyl- und Arylsilane .....	595
29.5.3	Photoisomerisierungen .....	561	31.3	Nucleophile Substitution am Silicium .....	595
29.5.4	Photodehydrocyclisierungen .....	562	31.3.1	Mechanismen .....	595
29.5.5	Photoadditionen .....	563	31.3.2	Hydrid als Nucleophil .....	596
29.5.6	Photocycloadditionen .....	564	31.3.3	Reaktionen mit Kohlenstoff-Nucleophilen .....	596
29.5.7	Photooxidation mit und Photoaddition von Sauerstoff .....	567	31.3.4	Reaktionen mit Sauerstoff-Nucleophilen .....	596
29.5.8	Photoreduktionen .....	568	31.3.5	Reaktionen mit Stickstoff-Nucleophilen .....	598
29.6	Biologische Photoreaktionen .....	569	31.3.6	Desilylierung von Alkynyl- und Arylsilanen .....	598
29.6.1	Sehvorgang .....	569	31.4	Präparative Bedeutung der Trimethylsilyl- Verbindungen .....	599
29.6.2	Photosynthese .....	570	31.4.1	Reagenzien zur Trimethylsilylierung .....	599
29.7	Chemolumineszenz .....	571	31.4.2	Trimethylsilylazid als Ersatzreagenz .....	599
<b>30</b>	<b>Nichtbenzoide Aromaten</b> .....	573	31.4.3	Silylenolether als Synthesereagenzien .....	599
30.1	Übersicht nichtbenzoider Aromaten .....	573	31.4.4	IRELAND-CLAISEN-Umlagerung .....	601
30.2	Cyclopropenium-Kationen .....	574	31.4.5	SAKURAI-Reaktion der Allylsilane .....	602
30.2.1	Synthese .....	574	31.4.6	PETERSON-Alkenylierung .....	603
30.2.2	Molekülorbital-Modell und Strukturmerkmale .....	574	31.5	Silicone .....	603
30.2.3	Reaktivität .....	575	<b>32</b>	<b>Organometall-Verbindungen</b> .....	604
30.3	Quadratsäure und Oxokohlenstoff-Dianionen .....	575	32.1	Definition und Nomenklatur .....	604
30.4	Cyclopentadienid .....	576	32.2	Bindungszustand .....	604
30.4.1	Herstellung .....	576	32.2.1	Übersicht .....	604
30.4.2	Strukturmerkmale .....	576	32.2.2	Molekülorbital-Modelle .....	605
30.4.3	Reaktivität .....	576	32.3	Eigenschaften metallorganischer Verbindungen .....	606
30.5	Cyloheptatrienium-Kationen .....	578	32.3.1	Alkylmetalle .....	606
30.5.1	Strukturmerkmale und Formulierung .....	578	32.3.2	Metallorganische Elektronenmangel- Verbindungen .....	606
30.5.2	Herstellungsmethoden .....	579	32.3.3	GRIGNARD-Verbindungen .....	607
30.5.3	Reaktivität .....	580	32.4	Allgemeine Methoden zur Herstellung .....	607
30.6	Cyclooctatetraendiid .....	581	32.4.1	Reaktion von Kohlenwasserstoff und Metall .....	607
30.6.1	Bildung .....	581	32.4.2	Reaktion von Halogenalkan und Halogenaren mit Metall .....	608
30.6.2	NMR-Daten .....	581	32.4.3	Reaktion von Organometall-Verbindung und Metallhalogenid .....	608
30.6.3	Reaktionen .....	581	32.4.4	Metall-Metall-Austausch .....	609
30.7	Cyclononatetraenid .....	582	32.4.5	Halogen-Metall-Austausch .....	609
30.7.1	Bildung .....	582	32.4.6	Wasserstoff-Metall-Austausch .....	610
30.7.2	NMR-Daten .....	582	32.4.7	Addition von Metallhydriden an Alkene .....	610
30.7.3	Reaktionen .....	582	32.5	Reaktionen von Alkyl- und Arylmetall- Verbindungen .....	610
30.8	Vergleich der chemischen Verschiebungen .....	583	32.5.1	Reaktion mit Sauerstoff .....	610
30.9	Azulen .....	583	32.5.2	Reaktion mit Halogen .....	610
30.9.1	Formulierung und physikalische Eigenschaften .....	583	32.5.3	Hydrolyse und Alkoholyse .....	611
30.9.2	Azulen-Synthese .....	584	32.5.4	Reaktion mit CH-Säuren .....	612
30.9.3	Reaktionen .....	585	32.5.5	Reaktionen zwischen Organometall- Verbindungen .....	612
30.10	Aromatische Annulene .....	585	32.5.6	Reaktion mit Carbonsäurehalogeniden .....	613
30.10.1	Definition .....	585	32.5.7	Addition an CC-Doppelbindungen .....	613
30.10.2	[10]-Annulene .....	586	32.5.8	Addition an CX-Doppelbindungen .....	613
30.10.3	[14]-Annulene .....	587	32.5.9	Addition an CX-Dreifachbindungen .....	615
30.10.4	[18]-Annulene .....	589	32.5.10	Nucleophile Öffnung von Oxiran- und Oxetan-Ringen .....	616
30.10.5	Heteroüberbrückte [18]-Annulene und höhere Annulene .....	590	32.5.11	Nucleophile Substitution .....	616
30.11	Natürliche nichtbenzoide Aromaten .....	591	32.6	Übergangsmetall-Aren- und Alken-Komplexe .....	617
30.11.1	Tropolone .....	591			
30.11.2	Azulene .....	591			
30.12	Antiaromatizität .....	591			

32.6.1	Bindungszustand und Struktur von Metall- $\pi$ -Komplexen .....	617	34.4.3	Sechsring-Heterocyclus mit zweibindigen Heteroatomen .....	657
32.6.2	Herstellung und Eigenschaften einiger Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexe .....	619	34.5	Synthese monocyclischer Fünfring-Heteroaromaten .....	658
32.6.3	CC-Verknüpfungen mit Übergangsmetall-Komplexen als Katalysatoren .....	620	34.5.1	Allgemeine Methoden .....	658
32.6.4	CX-Verknüpfungen mit Palladium-Komplexen als Katalysatoren .....	623	34.5.2	Spezielle Methoden .....	662
32.7	Übergangsmetall-Carben-Komplexe .....	624	34.6	Synthese benzo-kondensierter Fünfring-Heteroaromaten .....	664
32.7.1	Konstitution .....	624	34.6.1	Benzo[b]furan (Cumaron) .....	664
32.7.2	Herstellung .....	625	34.6.2	Benzo[b]thiophen (Thionaphthen) .....	665
32.7.3	Reaktionen .....	625	34.6.3	Benzo[b]pyrrol (Indol) .....	665
32.8	Metallchelate .....	627	34.6.4	Benzo-1,2-azole (Indazol, Benzoisoxazol, Benzoisothiazol) .....	666
32.8.1	Bauprinzip .....	627	34.6.5	Benzo-1,3-azole (Benzimidazol, Benzoxazol, Benzothiazol) .....	667
32.8.2	Metallchelateffekt .....	628	34.6.6	Benzotriazol .....	667
32.8.3	Metalltemplatt-Effekt .....	629	34.6.7	Carbazol .....	667
32.8.4	Metallchelate makrocyclischer N-Liganden .....	629	34.7	Reaktionen monocyclischer Fünfring-Heteroaromaten .....	668
32.8.5	Bedeutung von Metallchelaten .....	630	34.7.1	Basizität und Reaktionen am nichtbindenden Elektronenpaar .....	668
<b>33</b>	<b>Heteroalicyclen</b> .....	<b>632</b>	34.7.2	Acidität .....	669
33.1	Übersicht und Ring-Nomenklatur .....	632	34.7.3	Dien-Reaktionen .....	670
33.2	Molekülgeometrie .....	633	34.7.4	Elektrophile Substitution .....	671
33.3	Allgemeine Syntheseprinzipien .....	634	34.7.5	Nucleophile Substitutionen .....	675
33.3.1	Intramolekulare Cyclisierungen .....	634	34.7.6	Carben-Cycloadditionen .....	675
33.3.2	Cycloadditionen .....	636	34.7.7	Ringöffnungen .....	676
33.3.3	Ringerweiterung von Carbocyclen durch Stickstoff .....	638	34.7.8	Besondere Reaktionen von Substituenten .....	677
33.3.4	Katalytische Hydrierung von Heteroaromaten .....	638	34.8	Reaktionen benzologer Fünfring-Heteroaromaten .....	678
33.3.5	Carbonyl-Derivatisierung .....	639	34.8.1	Prognose .....	678
33.4	Funktionelle Reaktionen .....	639	34.8.2	Heteroatom-spezifische Reaktionen .....	679
33.4.1	Heteroatom als Nucleophil .....	639	34.8.3	Elektrophile Substitutionen .....	679
33.4.2	Carbonyl-Umpolung durch 1,3-Dithian-Derivatisierung .....	639	34.8.4	Cycloadditionen .....	680
33.5	Ringöffnungen .....	640	34.8.5	Reaktionen der 2- und 3-Hydroxy-Derivate .....	681
33.6	Ringöffnende Ringerweiterungen .....	641	34.9	Mesoionische Fünfring-Heteroaromaten .....	682
33.7	Additionen an ungesättigte Heteroalicyclen .....	642	34.9.1	Mesoionische 1,2,3-Oxadiazol-Derivate .....	682
33.8	Komplexierung durch Kronenether und Cryptanden .....	642	34.9.2	Mesoionische Triazol-Derivate .....	683
33.9	Mesomerieeffekte und Aromatizität .....	643	34.9.3	Mesoionische Oxazol- und Thiazol-Derivate .....	683
			34.10	Synthese monocyclischer Sechsring-Heteroaromaten .....	684
<b>34</b>	<b>Heteroaromaten</b> .....	<b>644</b>	34.10.1	Pyridin .....	684
34.1	Nomenklatur und Übersicht der Heteroaromaten .....	644	34.10.2	Phosphor-, Sauerstoff- und Schwefel-Analoga des Pyridins .....	686
34.1.1	Monocyclische Heteroaromaten .....	644	34.10.3	Diazine .....	688
34.1.2	Benzokondensierte Heteroaromaten .....	644	34.10.4	Oxazine und Thiazine .....	689
34.1.3	Heterokondensierte Heteroaromaten .....	647	34.10.5	Triazine .....	690
34.2	Tautomerie der Heteroaromaten .....	650	34.10.6	Tetrazine .....	691
34.2.1	Tautomerie ohne Beteiligung von Substituenten .....	650	34.11	Synthese benzo-kondensierter Pyridine und Azine .....	691
34.2.2	Tautomerie unter Beteiligung von Substituenten .....	651	34.11.1	Chinoline (Benzo[b]pyridine) .....	691
34.3	Aromatizität und Struktur von Fünfring-Heteroaromaten .....	654	34.11.2	Isochinoline (Benzo[c]pyridine) .....	692
34.3.1	$\pi$ -Elektronendichte-Verteilung .....	654	34.11.3	Benzoquinoline .....	693
34.3.2	Molekülorbital-Modelle .....	655	34.11.4	Benzopyridazine .....	694
34.3.3	Bindungsausgleich und Mesomerieenergie .....	656	34.11.5	Chinazoline .....	694
34.4	Aromatizität und Struktur von Sechsring-Heteroaromaten .....	656	34.11.6	Chinoxaline und Phenazine .....	695
34.4.1	$\pi$ -Elektronendichte-Verteilung, Mesomerie und Bindungsausgleich .....	656	34.11.7	Benzopyrone und Benzopyrylium-Salze .....	695
34.4.2	Molekülorbital-Modell des Pyridins .....	657	34.11.8	Phenoxazine und Phenothiazine .....	697
			34.12	Reaktionen monocyclischer Sechsring-Heteroaromaten .....	696
			34.12.1	Reaktionen am Imino-Stickstoff .....	696

34.12.2	Cycloadditionen .....	699	35.6.7	Natürliche Carbonyl-Farb- und Wirkstoffe .....	748
34.12.3	Nucleophile Additionen, Ringöffnungen, Umheterocyclisierungen .....	700	35.7	Polyaza[18]annulen-Farbstoffe .....	749
34.12.4	Nucleophile Substitutionen .....	701	35.7.1	Bauprinzip .....	749
34.12.5	Elektrophile Substitutionen .....	702	35.7.2	Mesomerie der Porphyrine und ihrer Metallchelate .....	749
34.12.6	Besondere Reaktionen von Substituenten .....	704	35.7.3	Porphyrin-Synthesen .....	750
34.13	Reaktionen benzolger Sechsring- Heteroaromaten .....	706	35.7.4	Phthalocyanin-Synthesen .....	751
34.13.1	Reaktionen am Ring-Stickstoff .....	706	35.7.5	Färbung mit Phthalocyanin-Derivaten .....	752
34.13.2	Katalytische Hydrierung und oxidative Ringöffnung .....	706	35.7.6	Natürliche Porphyrinoide .....	753
34.13.3	Nucleophile Additionen .....	706	<b>36</b>	<b>Synthetische Polymere .....</b>	<b>754</b>
34.13.4	Nucleophile Substitutionen .....	707	36.1	Monomere, Oligomere, Polymere .....	754
34.13.5	Elektrophile Substitutionen .....	708	36.2	Polymerisationen .....	754
34.13.6	CH-Acidität und andere Reaktionen von Methyl-Gruppen .....	709	36.2.1	Übersicht .....	754
34.14	Heterokondensierte Heteroaromaten .....	710	36.2.2	Radikalische Polymerisation .....	755
34.14.1	Heterobicyclen mit Stickstoff als Brückenkopf .....	710	36.2.3	Ionische Polymerisation .....	757
34.14.2	Purine .....	711	36.2.4	Koordinative Polymerisation .....	758
34.14.3	Pteridine .....	713	36.2.5	Polymerisation durch Alken-Metathese .....	760
34.15	Reaktionen heterokondensierter Heteroaromaten .....	714	36.2.6	Epoxid-Polymerisation .....	760
34.15.1	Basizität und Acidität .....	714	36.2.7	Hetero- und Homopolymere .....	760
34.15.2	Ringspaltungen .....	714	36.2.8	Uni- und Multipolymere .....	761
34.15.3	Nucleophile Additionen .....	715	36.3	Polyadditionen .....	762
34.15.4	Nucleophile Substitutionen .....	716	36.3.1	Polyurethane .....	762
34.15.5	Elektrophile Substitutionen .....	716	36.3.2	Polyharnstoffe .....	763
34.15.6	CH-Acidität von Methyl-Gruppen .....	716	36.4	Polykondensationen .....	763
34.16	Höhergliedrige Heterocyclen und Heteroaromaten .....	716	36.4.1	Polyester .....	763
34.16.1	Ringvinyloge der Fünfring-Heteroaromaten .....	716	36.4.2	Polyamide .....	764
34.16.2	Ringvinyloge des Pyridins .....	719	36.4.3	Phenoplaste .....	765
			36.4.4	Aminoplaste .....	766
			36.4.5	Epoxidharze .....	767
<b>35</b>	<b>Organische Farbstoffe .....</b>	<b>721</b>	36.5	Molekülstruktur von Polymeren .....	767
35.1	Farbe, Farbstoffe, Pigmente .....	721	36.5.1	Mittlere Molekülmasse .....	767
35.1.1	Absorbiertes Licht und Farbe .....	721	36.5.2	Stellungsisomerie .....	768
35.1.2	Farbstoffe und Pigmente .....	721	36.5.3	Verzweigungsgrad .....	768
35.2	Bauprinzip von Farbstoffen .....	721	36.5.4	Relative Konfigurationsisomerie von Polyalkenen .....	769
35.3	Azofarbstoffe .....	723	36.5.5	Taktizität von Polyalkanen .....	769
35.3.1	Tautomerie .....	723	36.5.6	Rotationsisomerie .....	770
35.3.2	Herstellung .....	723	36.6	Anwendungstechnisch relevante Eigenschaften .....	771
35.3.3	Methoden der Textilfärbung mit Azofarbstoffen .....	724	36.6.1	Kristallinität .....	771
35.4	Polymethin-Farbstoffe .....	729	36.6.2	Plastizität .....	773
35.4.1	Bauprinzip .....	729	36.6.3	Elastizität .....	773
35.4.2	Ausgewählte Methoden zur Herstellung .....	730	36.6.4	Löslichkeit und Quellbarkeit .....	773
35.4.3	Anwendung von Polymethin-Farbstoffen .....	731	36.7	Reaktionen von Polymeren .....	773
35.4.4	Natürliche Polymethin-Farbstoffe .....	733	36.7.1	Depolymerisationen .....	773
35.5	Phenyloge Methin- und Azamethin-Farbstoffe .....	735	36.7.2	Reaktionen unter Erhaltung der Polymerkette .....	774
35.5.1	Übersicht .....	735	36.8	Funktionelle Polymere .....	775
35.5.2	Allgemeine Methoden zur Herstellung .....	735	36.8.1	Ionenaustauscher .....	775
35.5.3	Anwendung phenyloger Methin- und Azamethin- Farbstoffe .....	739	36.8.2	Elektronenaustauscher .....	776
35.5.4	Natürliche Phenoxazin-Farbstoffe .....	740	36.8.3	Elektrolumineszente Polymere .....	776
35.6	Carbonyl-Farbstoffe .....	741	36.8.4	Makromolekulare Chelatbildner .....	777
35.6.1	Übersicht .....	741	36.8.5	Dendrimere .....	777
35.6.2	Lichtabsorption der Carbonyl-Farbstoffe .....	741	36.8.6	Polymere Träger .....	779
35.6.3	Synthese von Anthrachinon-Farbstoffen .....	743	36.9	Anwendungsformen der Polymeren .....	780
35.6.4	Indigo-Synthesen .....	745	<b>37</b>	<b>Aminosäuren .....</b>	<b>783</b>
35.6.5	Textilfärbung mit Indigo- und Anthrachinon- Derivaten .....	746	37.1	Proteinamino-säuren .....	783
35.6.6	Höher anellierte Carbonyl-Farbstoffe .....	747	37.2	Physiologische Bedeutung .....	785
			37.3	Absolute Konfiguration .....	785

37.4	Physikalische Eigenschaften.....	786	38.8.2	Enzymaktivitätsbestimmungen .....	835
37.4.1	Dissoziationsgleichgewichte.....	786	38.8.3	Struktur der Proteine Myoglobin und Lysozym .....	836
37.4.2	Schmelzpunkt und Löslichkeit.....	788	38.8.4	Enzym-Substrat-Wechselwirkung .....	838
37.5	Chromatographische Trennung.....	788			
37.5.1	Ionenaustausch-Chromatographie im Aminosäuren-Analysator .....	788	<b>39</b>	<b>Alkaloide.....</b>	<b>841</b>
37.5.2	Kapillarzonen-Elektrophorese .....	790	39.1	Herkunft und Gewinnung der Alkaloide .....	841
37.5.3	Gaschromatographie .....	791	39.2	Übersicht heterocyclischer Alkaloide .....	842
37.6	Synthesen.....	791	39.2.1	Pyrrolidin-, Piperidin- und Pyridin-Alkaloide.....	842
37.6.1	Aminierung von $\alpha$ -Halogen-carbonsäuren .....	791	39.2.2	Tropan-Alkaloide .....	843
37.6.2	STRECKER-Synthese .....	791	39.2.3	Pyrrolizidin-, Indolizidin- und Chinolizidin- Alkaloide .....	844
37.6.3	BUCHERER-Synthese .....	792	39.2.4	Indol-Alkaloide .....	844
37.6.4	ERLENMEYER-Synthese.....	793	39.2.5	Isochinolin-Alkaloide .....	847
37.6.5	Reduktive Aminierung von $\alpha$ -Oxid-carbonsäuren ..	793	39.2.6	Chinolin-Alkaloide.....	850
37.6.6	$\alpha$ -Aminosäuren aus <i>N</i> -Acylamino- malonsäurediestern .....	794	39.2.7	Isoxazol- und Oxazol-Alkaloide .....	850
37.6.7	Enantioselektive Synthese von Aminosäuren .....	795	39.3	Übersicht nicht heterocyclischer Alkaloide .....	850
37.7	Trennung racemischer Aminosäuren .....	796	39.3.1	Phenylethylamine .....	851
37.7.1	Chromatographische Enantiomeren-Analyse .....	796	39.3.2	Amide und Lactame biogener Amine.....	851
37.7.2	Selective Kristallisation.....	796	39.3.3	Cyclopeptid-Alkaloide.....	852
37.7.3	Trennung über Diastereomere .....	796	39.4	Exemplarische Alkaloid-Synthesen.....	852
37.7.4	Enzymatische Methoden .....	797	39.4.1	Nicotin und Coniin .....	852
37.8	Reaktionen.....	798	39.4.2	Tropan .....	853
37.8.1	Bildung von Salzen und Komplexen .....	798	39.4.3	Tryptamine .....	853
37.8.2	Veresterung .....	799	39.4.4	Benzyltetrahydroisochinoline .....	854
37.8.3	Bildung von Lactamen und Imiden.....	799			
37.8.4	<i>N</i> -Alkylierung und <i>N</i> -Arylierung .....	800	<b>40</b>	<b>Kohlenhydrate .....</b>	<b>855</b>
37.8.5	<i>N</i> -Acylierung .....	800	40.1	Bedeutung, Klassifizierung und Nomenklatur der Zucker .....	855
37.8.6	Abbau-Reaktionen und Umfunktionierungen .....	801	40.1.1	Glucose, die Grundsubstanz der Kohlenhydrate....	855
37.8.7	Aminosäure-Derivate als chirale Auxiliäre und Organokatalysatoren .....	803	40.1.2	Klassifizierung und Nomenklatur .....	855
			40.2	Konstitution, relative und absolute Konfiguration....	857
<b>38</b>	<b>Peptide und Proteine.....</b>	<b>804</b>	40.3	Cyclohalbacetal-Formen und Konformation .....	860
38.1	Oligo- und Polypeptide .....	804	40.3.1	Halbacetal-Bildung .....	860
38.2	Struktur der Peptidbindung.....	805	40.3.2	Gleichgewichte der Pyranosen und Furanosen.....	863
38.3	Konformation (Sekundärstruktur) von Polypeptid-Ketten .....	805	40.3.3	Mutarotation .....	864
38.3.1	RAMACHANDRAN-Diagramme .....	805	40.3.4	Konformation der Pyranosen und anomere Effekt.....	865
38.3.2	$\alpha$ -Heilix .....	807	40.3.5	NMR-Spektroskopie .....	866
38.3.3	$\alpha$ -Keratin-Struktur.....	808	40.4	Carbonyl-Reaktionen der Kohlenhydrate.....	867
38.3.4	$\beta$ -Faltblatt.....	810	40.4.1	Kettenverlängerung .....	868
38.3.5	Physikalische Methoden zur Strukturbestimmung ..	811	40.4.2	Reduktion zu Polyolen .....	869
38.4	Methoden der Peptidsynthese.....	812	40.4.3	Oxidation endständiger Gruppen .....	870
38.4.1	Knüpfung der Peptidbindung.....	812	40.4.4	Glycosidierungen.....	872
38.4.2	Schutzgruppen .....	814	40.4.5	Reaktionen mit Thiolen und Stickstoff- Nucleophilen.....	874
38.4.3	Strategie und Taktik der Peptidsynthese .....	819	40.5	Polylol-Reaktionen .....	876
38.4.4	Kombinatorische Synthese .....	821	40.5.1	Schutzgruppen für die Hydroxy-Funktionen .....	876
38.5	Methoden der Peptid-Sequenzierung .....	822	40.5.2	Oxidation von Hydroxy-Gruppen.....	878
38.5.1	Reinigung von Peptiden .....	822	40.5.3	Nucleophile Substitutionen.....	879
38.5.2	Selective Spaltungen von Peptidketten.....	823	40.5.4	Glykolyspaltung und andere Abbaureaktionen.....	880
38.5.3	Endgruppenanalyse.....	824	40.6	Deoxy-, Amino-, ungesättigte und verzweigte Zucker .....	881
38.5.4	Schrittweiser Abbau nach EDMAN.....	825	40.6.1	Deoxyzucker.....	881
38.6	Modifizierung von Seitenkettenfunktionen .....	825	40.6.2	Aminozucker.....	881
38.7	Ausgewählte Peptidwirkstoffe .....	827	40.6.3	Verzweigte und ungesättigte Zucker.....	882
38.7.1	Peptidhormone .....	827	40.7	Analytik .....	883
38.7.2	Peptidantibiotika .....	831	40.8	Oligosaccharide.....	884
38.7.3	Peptidtoxine .....	833	40.8.1	Disaccharide.....	885
38.8	Proteine .....	834			
38.8.1	Klassifizierung und Funktion von Proteinen .....	834			

40.8.2	Trisaccharide, Cyclodextrine .....	886	42.8	Industrielle Synthese von Detergentien .....	934
40.9	Polysaccharide .....	887	42.8.1	Alkylbenzensusulfonate .....	934
40.9.1	Struktur der Cellulose .....	887	42.8.2	Langkettige Alkylsulfate und andere Tenside .....	936
40.9.2	Technische Gewinnung und chemische Modifikation der Cellulose .....	887	<b>43</b>	<b>Terpene</b> .....	938
40.9.3	Stärke, Amylose und Amylopektin .....	888	43.1	Herkunft, Bauprinzip, Vorkommen .....	938
40.9.4	Glykogen .....	889	43.1.1	Begriff, Isopren-Regel, Klassifizierung .....	938
40.9.5	Chitin .....	889	43.1.2	Vorkommen, Bedeutung .....	939
40.9.6	Heparin, Hyaluronsäure, Chondroitinsulfate .....	890	43.2	Übersicht der Terpene .....	940
40.9.7	Inulin und Pektine .....	891	43.2.1	Hemi- und Monoterpene .....	940
<b>41</b>	<b>Nucleoside, Nucleotide, Nucleinsäuren</b> .....	892	43.2.2	Sesquiterpene .....	944
41.1	Bauprinzip der Nucleinsäuren .....	892	43.2.3	Diterpene .....	946
41.2	Abbau der Nucleinsäuren .....	895	43.2.4	Sesterterpene .....	947
41.2.1	Bedingungen der Hydrolyse von Nucleosiden und Nucleotiden .....	895	43.2.5	Triterpene .....	948
41.2.2	Enzymatische Spaltung von Polynucleotiden .....	896	43.2.6	Tetraterpene (Carotenoide) .....	951
41.3	Eigenschaften von Nucleosiden und Nucleotiden .....	896	43.2.7	Prenylchinone .....	951
41.3.1	Eigenschaften der Phosphat-Gruppe .....	896	43.2.8	Polyterpene .....	954
41.3.2	Löslichkeit .....	897	43.3	Exemplarische Terpen-Synthesen .....	954
41.3.3	Tautomerie-Gleichgewichte .....	897	43.3.1	Acyliche Mono- und Sesquiterpene .....	954
41.3.4	Dissoziationsverhalten von Nucleotiden .....	898	43.3.2	Cyclische Monoterpene .....	956
41.3.5	Bildung von Basenpaaren und Komplementärprinzip .....	898	43.3.3	Industrielle Synthese des Diterpens Vitamin A .....	957
41.3.6	Die Doppelhelix der DNA .....	899	<b>44</b>	<b>Steroide</b> .....	959
41.3.7	Detektion der DNA-Denaturierung durch UV-Spektroskopie .....	901	44.1	Stammgerüste und Nomenklatur der Steroide .....	959
41.3.8	Seltene Basen und RNA-Konformation .....	902	44.2	Sterole .....	961
41.4	Nucleosid- und Nucleotid-Synthesen .....	904	44.3	Gallensäuren .....	961
41.4.1	Synthese von Nucleosiden .....	904	44.4	Steroidhormone .....	963
41.4.2	Phosphorylierungen .....	905	44.4.1	Corticosteroide (Pregnan-Derivate) .....	963
41.4.3	Synthese von Nucleotiden .....	907	44.4.2	Sexualhormone (Pregnan-, Androstan- und Estran-Derivate) .....	964
41.4.4	Synthese von Oligonucleotiden .....	908	44.4.3	Steroid-Duftstoffe (Androst-16-en-Derivate) .....	965
41.4.5	Phosphorsäuretriester-Methode zur Synthese von Gen-Fragmenten .....	909	44.5	Herzglycoside .....	966
41.4.6	Phosphoramidit-Methode an der Festphase .....	910	44.6	Steroidsaponine .....	967
41.5	Sequenzierung der DNA .....	911	44.7	Steroidalkaloide .....	967
41.6	Telomere und Carcinogene .....	913	44.8	Exemplarische Steroidsynthesen .....	969
<b>42</b>	<b>Lipide</b> .....	915	44.8.1	Estronmethylether .....	969
42.1	Klassifizierung der Lipide .....	915	44.8.2	Industrielle Synthese des Levonorgestrels .....	970
42.2	Vorkommen und Isolierung .....	916	<b>45</b>	<b>Biosynthese der Naturstoffe</b> .....	971
42.2.1	Vorkommen .....	916	45.1	Biosynthesen, Grundbegriffe und Übersicht .....	971
42.2.2	Isolierung und Identifizierung .....	916	45.1.1	Enzymkatalyse (Substrat, Inhibitor) .....	972
42.3	Wechselwirkungen von Lipiden mit Wasser .....	917	45.1.2	Coenzyme .....	972
42.4	Fettsäuren .....	918	45.2	Kohlenhydrate .....	974
42.4.1	Vorkommen und Struktur wichtiger Fettsäuren .....	918	45.2.1	Photosynthese .....	974
42.4.2	Physikalische Eigenschaften .....	920	45.2.2	Stoffwechselwege der Glucose .....	976
42.4.3	Chemische Eigenschaften .....	921	45.2.3	Umwandlungen des Pyruvats aus der Glycolyse .....	979
42.4.4	Analytik der Fettsäuren .....	923	45.3	Tricarbonsäure-Cyclus (Citrat-Cyclus) .....	981
42.5	Wachse .....	926	45.4	Aminosäuren .....	985
42.6	Phosphatide, Glycolipide, Aminolipide .....	927	45.4.1	Kopplung der Aminosäure-Biosynthese an den Citrat-Cyclus .....	985
42.6.1	Phosphatide .....	927	45.4.2	Aminosäure-Biosynthese aus $\alpha$ -Ketosäuren durch Transaminase-Reaktion .....	985
42.6.2	Spingolipide und Glycolipide .....	927	45.4.3	Aromatische Aminosäuren auf dem Shikimat- Weg .....	986
42.6.3	Lipopolysaccharide und Lipoproteine .....	929	45.4.4	Stoffwechsel der Aminosäuren .....	988
42.7	Lipid-Membranen .....	930	45.4.5	Harnstoff-Cyclus in der Leber .....	990
42.7.1	Lipid-Doppelschichten .....	931			
42.7.2	Aufbau biologischer Lipid-Membranen .....	933			

45.5	Fettsäuren.....	991	46.5	Effizienz-Strategien .....	1052
45.5.1	Biosynthese der Fettsäuren .....	991	46.5.1	Konvergente Synthesen.....	1052
45.5.2	Biosynthese der Triglyceride .....	992	46.5.2	Tandem-Reaktionen.....	1055
45.5.3	Fettsäure-Abbau .....	993	46.6	Biosynthese als Strategie-Vorlage.....	1057
45.6	Polyketide .....	994	46.6.1	Biomimetische Synthese.....	1057
45.6.1	Polyketid-Weg.....	994	46.6.2	Mutasyntese von Naturstoff-Analoga.....	1058
45.6.2	Biosynthese ausgewählter Polyketide.....	995	<b>47</b>	<b>Nachhaltigkeit und nachwachsende Rohstoffe</b>	<b>1059</b>
45.7	Isoprenoide .....	1000	47.1	Nachhaltige Syntheseplanung .....	1059
45.7.1	Terpene .....	1000	47.1.1	Zielsetzungen.....	1059
45.7.2	Steroide .....	1003	47.1.2	Umweltfaktor und Atomeffizienz.....	1059
45.8	Heterocyclen.....	1005	47.1.3	Verbesserung der Umweltverträglichkeit organischer Synthesen.....	1061
45.8.1	Pyrimidin- und Purin-Nucleotide.....	1005	47.1.4	Redox-Reaktionen .....	1061
45.8.2	Alkaloide .....	1009	47.2	Nachwachsende Rohstoffe .....	1062
45.8.3	Porphyrinoide.....	1012	47.2.1	Aufschluss und Trennung der Biomasse .....	1063
45.9	Biopolymere.....	1014	47.2.2	Plattformchemikalien aus Biomasse .....	1064
45.9.1	Nucleinsäuren.....	1014	47.3	Industrielle Synthesen mit Kohlendioxid .....	1067
45.9.2	Proteine .....	1018	47.4	Nutzung der Biokatalyse .....	1068
45.9.3	Oligo- und Polysaccharide .....	1023	47.4.1	Chirale Intermediate zur Synthese von Wirkstoffen.....	1068
45.9.4	Abbau der Polysaccharide .....	1026	47.4.2	Biotenside.....	1069
45.9.5	Lignine .....	1029	47.4.3	Biologisch abbaubare Polymere .....	1070
<b>46</b>	<b>Syntheseplanung.....</b>	<b>1031</b>	47.5	Lösemittel .....	1071
46.1	Zielsetzung, Logik.....	1031	47.5.1	Auswahlkriterien .....	1071
46.2	Die Retrosynthese-Strategie .....	1032	47.5.2	Nutzungskreislauf und Verbrauchsminderung.....	1072
46.2.1	Retrosynthetische Zerlegung in Synthons .....	1032	47.5.3	Zweiphasensysteme .....	1073
46.2.2	Realistische und unrealistische Zerlegungen .....	1033	47.6	Toxizität und Bioakkumulation .....	1074
46.2.3	a- und d-Synthons .....	1035	47.6.1	Toxizität .....	1074
46.2.4	Auswahl der zu zerlegenden Bindung.....	1035	47.6.2	Bioakkumulation .....	1076
46.2.5	Mechanistische Gesichtspunkte.....	1037	<b>Bibliographie .....</b>	<b>1078</b>	
46.2.6	Reihenfolge der Syntheseschritte .....	1038	<b>Sachregister.....</b>	<b>1083</b>	
46.3	Strategie der Cyclisierungen, Einbau benzoider Ringe .....	1039	<b>Verzeichnis der Reaktionen nach NAMEN und Begriffen .....</b>	<b>1133</b>	
46.3.1	Carbocyclen.....	1039	<b>Glossar .....</b>	<b>1050</b>	
46.3.2	Einbau und Substitution benzoider Ringe .....	1040			
46.3.3	Heterocyclen.....	1042			
46.4	Kontrolle der Selektivität.....	1045			
46.4.1	Chemoselektivität.....	1045			
46.4.2	Schutzgruppen .....	1046			
46.4.3	Regioselektivität .....	1047			
46.4.4	Stereoselektivität und Stereospezifität .....	1049			