

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	VI	Radikalische aliphatische Substitution	30
Nucleophile aliphatische Substitution	1	Die Eigenschaften von Radikalen	30
Mögliche Mechanismen der nucleophilen		Vergleich von Radikalen mit Carbanionen und	
Substitution	1	Carbokationen	31
Abspaltungs-Additions-Mechanismus S_N1	1	Die Stabilität von Radikalen	31
Synchron-Mechanismus S_N2	3	Mechanismus der Kettenreaktion	33
Additions-Abspaltungs-Mechanismus	5	Thermodynamische Betrachtung	34
Eigenschaften von Reaktionen nach S_N1	6	Reaktivität und Selektivität	34
Kinetisches Kriterium	6	Beispielreaktionen für radikalische aliphatische	
Eigenschaften von Carbokationen	6	Substitutionen	36
Exkurs: Mesomere und induktive Effekte	8	Chlorierung mit Cl_2	36
Induktive Effekte	9	Chlorierung mit SO_2Cl_2	36
Einfluß der Abgangsgruppe	11	Chlorierung mit tert-Butylhypochlorit	36
Eigenschaften von Reaktionen nach S_N2	11	Carbochlorierung nach Kharasch	36
Stereochemisches Kriterium	11	Allylbromierung mit NBS (Wohl-Ziegler-	
Die Eigenschaften von Nucleophilen	12	Reaktion)	37
Lösungsmittelleffekte	14	Bromierung mit $Br-CCl_3$	37
S_N1 und S_N2 als Konkurrenzreaktionen	14	Autoxidation mit (Luft-)Sauerstoff	37
Weitere Aspekte der nucleophilen Substitution	15	Sulfochlorierung nach Reid	39
Möglichkeiten der präparativen Anwendung ..	15	Sulfoxidation nach Hoechst	39
Verbesserung der Abgangsgruppe	18	Sosnovsky-Peroxidation	40
Retention der Konfiguration bei S_N-		Addition von Aldehyden an Olefine	40
intramolekulare Substitution S_Ni	19	Hunsdiecker-Carbonsäure-Abbau	40
Nachbargruppeneffekte	20	Müller-Photooximierung	40
Eliminierung	23	Radikaldimerisierung nach Decarboxylierung	
E_1 (monomolekulare Eliminierung)	23	Übertragung von atomarem Wasserstoff mit	
E_2 (bimolekulare Eliminierung)	23	Bu_3SnH	42
Carbanionen-Mechanismus E_{1cb}	24	Barton-Reaktion	42
Eliminierung unter Verwendung nicht-		Hofmann-Loeffler-Freytag-Reaktion	43
nucleophiler Basen	24	Nucleophile und elektrophile Radikale	43
Hoffmann- und Saytzeff-Orientierung	24	Weitere radikalische Verbindungen	45
Nucleophilie, Elektrophilie und das HSAB-		Geladene Radikale (Radikal-Ionen)	45
Prinzip	25	Diradikale	45
Der α -Effekt	27	Carbene	46
Elektrophile aliphatische Substitution	28	Nitrene	48
Reversible Protonierung von Methan	28	Aromatizität	49
Säurekatalysierte Olefin-Isomerisierung	28	Kriterien für aromatischen Charakter	49
Bromierung von Carbonylen in α -Position	28	Beispielsysteme	50
Haloform-Reaktion	29	2π -Systeme	50
Bromierung von Carbonsäuren in α -Position ..	29	4π -Systeme	50
Acylierung von Olefinen	29	6π -Systeme	51

8 π -Systeme	52	Reaktionen von Heteroaromaten	86
10 π -Systeme	52	Minisci-Reaktion	87
14 π -Systeme	53	Phenol-Kupplung	87
18 π -Systeme	54	Radikalreaktionen der Diazonium-Verbin-	
Homoaromatizität	54	dungen	90
Andere aromatische Systeme	55	Reaktionen mit Iodid bzw. Isothiocyanat	90
Resonanzenergie und aromatische		Sandmeyer-Reaktion	90
Stabilisierung	55	Meerwein-Arylierung	90
Elektrophile aromatische Substitution	57	Reduktive Dediazotierung	91
Additions-Eliminierungs-Mechanismus	57	Gomberg-Bachmann-Arylierung	91
Reaktionen mit elektrophilen Heteroatomen	59	Pericyclische-, Ringschluß- und Umlagerungs-	
Reaktionen mit elektrophilem Stickstoff	59	reaktionen	92
Exkurs: Farbstoffklassen	61	Pericyclische Reaktionen	92
Reaktionen mit elektrophilem Schwefel	66	Klassifizierung pericyclischer Reaktionen	
Chemolumineszenz	66	mit Hilfe der FMO-Theorie	92
Reaktionen mit elektrophilem Sauerstoff		Klassifizierung pericyclischer Reaktionen nach	
(Hydroxylierung)	67	aromatischen und antiaromatischen Über-	
Halogenierung	67	gangszuständen	94
Reaktionen mit elektrophilem Kohlenstoff	68	Pericyclische Reaktionsklassen	95
Friedel-Crafts-Alkylierung	68	Pericyclische Prozesse in der Natur	107
Friedel-Crafts-Acylierung	69	Reaktionen von Singulett-Sauerstoff	108
Synthese aromatischer Aldehyde	70	Sekundäre stereochemische Effekte	110
Sonstige Reaktionen	71	Ringe	110
Einfluß des Ersts substituerten auf die Zweit-		Die Konformere des Butans	110
substitution	73	Allyl-Spannung	112
Elektrophile aromatische Substitution an		Spannung in cyclischen Systemen	113
anderen aromatischen Systemen	76	Die Geometrien von Cyclopropan, -butan,	
Aromaten-Übergangsmetall-Komplexe	76	-pentan und -hexan	114
Pyridin	76	Einschub: Die Bindungssituation beim	
Pyrrol, Furan, Thiophen	77	Cyclopropan	115
Mehrkernige Aromaten	77	Die energetische Situation der Konformere	
Nucleophile aromatische Substitution	79	des Cyclohexans	116
Additions-Eliminierungs-Mechanismus	79	Fullerene	118
Pyridin	79	Ringschlußreaktionen	118
Pyrimidin	80	Generelle Betrachtungen	118
Fünfringheteroaromaten (Pyrrol, Furan,		Verdünnungsverfahren	119
Thiophen)	80	Templatcyclisierung	119
Chemie der Arine	80	Dieckmann-Kondensation	120
Synthese der Arine	81	Prelog-Stoll-Acyloin-Kondensation	120
Belege für die Existenz der Arine	81	Ziegler-Dinitril-Cyclisierung	
Exkurs: Untersuchung von Reaktions-		(Thorpe-Reaktion)	120
mechanismen	82	Huisgen-Cyclisierung	121
Reaktionen der Arine	84	Baldwin-Regeln	121
Nucleophile Addition an Phenyl-Kationen	85	Umlagerungsreaktionen	122
Phenol-Verkochung	85	Generelle Betrachtungen	122
Schiemann-Reaktion	85	Ausgewählte 1,2-Verschiebungen	122
Radikalische aromatische Substitution	86	Stevens-Umlagerung	122
Beispielreaktionen	86	Inverse Stevens-Umlagerung	122
		Sextettumlagerungen	124
		Nicht-klassische Kationen	127
		Propargyl-Umlagerung	128
		Favorskii-Umlagerung	128
		Fischer-Hepp-Umlagerung	129

Benzilsäure-Umlagerung	129	Reduktion von Epoxiden.....	153
Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung	129	Reduktion von Aldehyden und Ketonen.....	153
Tiffenau-Demjanov-Reaktion.....	129	Einschub:Chinhydrone	155
Dienon-Phenol-Umlagerung	130	Reduktion von Carbonsäuren und ihren Derivaten	157
Chan-Umlagerung.....	130	Reduktion von Stickstoff-Verbindungen	159
Pummerer-Umlagerung	130	Reduktion aliphatischer Nitro-Verbindungen zu Aminen	159
Pinakol-Pinakolon-Umlagerung.....	130	Reduktion aromatischer Nitro-Verbindungen	159
Jacobsen-Umlagerung.....	131	Reduktion von Schwefel-Verbindungen.....	161
Skatteboel-Umlagerung	131	Übersicht zur Reduktion	162
Di- π -methan-Umlagerung	131	Alkene und Alkine	163
Vinylcyclopropan-Umlagerung	132	Natur der Doppelbindung	163
Oxidation	133	Synthese von Alkenen	164
Oxidationsarten.....	133	Dehydratisierung von Alkoholen.....	164
Einschub: Oxidationszahlen.....	133	syn-Eliminierungen.....	164
Oxidation von Kohlenwasserstoffen	135	Reduktion von Alkinen	165
Oxidation von Alkanen	135	Fragmentierung	166
Oxidation von Alkenen und Alkinen.....	136	Enthalogenierung.....	166
Oxidation aromatischer Verbindungen	138	Vinylierung.....	166
Oxidation von Carbonylen und Alkoholen ...	139	Shapiro-Reaktion	167
Oxidation von Alkoholen.....	139	Corey-Winter-Reaktion	167
Oxidation von Aldehyden	142	Ramberg-Bäcklund-Reaktion	167
Oxidation von Ketonen	143	Zweifache Extrusion	168
Oxidation von Carbonsäuren	143	Reaktionen der Alkene.....	168
Oxidation von Ethern.....	144	cis-trans-Isomerisierung	168
Oxidation von Aminen	144	Exkurs: Photochemie	170
Oxidation von aliphatischen Aminen	144	Ionische Additionen	172
Oxidation primärer aromatischer Amine ...	144	Hydroborierung.....	174
Oxidation von Schwefel	145	Hydroxymercurierung	175
Oxidation von Sulfiden	145	Reaktion mit Nucleophilen	175
Oxidation von Thioethern.....	146	Radikalreaktionen.....	175
Reduktion	147	Exkurs: Kunststoffe	176
Reduktionsmittel	147	Diene.....	180
Reduktion von Kohlenwasserstoffen.....	147	Alkine	181
Reduktion von Alkenen	147	Physikalische Besonderheiten	181
Reduktion α , β -ungesättigter Verbindungen ..	149	Synthese der Alkine.....	181
Reduktion von Dienen	149	Reaktionen der Alkine.....	182
Reduktion von Alkinen.....	149	Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate ..	184
Reduktion von aromatischen Kohlenwasser- stoffen	150	Carbonsäuren	184
Heterocyclen-Reduktion	151	Synthese.....	184
Reduktion von Halogen-Verbindungen	151	Acidität.....	184
Reduktion mit Alkali- und Erdalkalimetallen ..	151	α -Acidität.....	185
Hydrogenolyse	151	Carbonsäure-Derivate	186
Reduktion mit Sn^{2+} oder Cr^{2+}	151	Reaktionsmechanismen für den Angriff von Nucleophilen	186
Reduktion mit LiAlH_4	152	Reaktivität	187
Reduktion von Alkyljodiden mit Iodwasser- stoff	152	Carbonsäurehalogenide	187
Reduktion von Alkoholen und Carbonylen... ..	152	Carbonsäureanhydride	188
Reduktion von Alkoholen	152	Carbonsäureester	188
Reduktion von α -Hydroxyketonen (Acyloinen)	153		

Carbonsäureamide	191	Nitroalkane (Henry-Reaktion)	230
Nitrile	193	Aktivierte Methyl-Seitengruppen aromatischer Verbindungen	230
Ketene	194	Cyanide	231
Kohlensäure-Derivate	195	Aldimine	231
Decarboxylierungen	196	Exkurs: Diazoalkane	232
Phosphorsäuren	197	Umpolung	234
Synthese von Phosphorsäureestern	197	Corey-Seebach-Reaktion	234
Hydrolyse von Phosphorsäureestern	197	Benzoïn-Reaktion	235
Pseudorotation	199	Umsetzung mit Trimethylsilylcyanoïd	235
Stereochemie der Substitution am Phosphor	200	Umsetzung mit N-Alkylthiazolium-Salzen	235
Aldehyd und Keton	201	Einschub: Thiazol als Umpolungsreagens	236
Synthesemethoden	201	α -Alkylierung von Aminen	237
Synthese über Organometalle	201	C-C-Verknüpfungen mit Enolaten	239
Nef-Reaktion	202	Reaktionen der Enolate	239
Bindungszustand und Reaktivität	202	Acylierungen	240
Keto-Enol-Tautomerie	203	O-Alkylierung	240
Energetische Betrachtungen	204	Michael-Systeme	241
Enolat-Ionen	206	Reaktivität	241
Reaktionen der Aldehyde und Ketone	208	Michael-Addition mit Nucleophilen	241
Additionsreaktionen	208	Robinson-Anellierung	242
Addition von N-Basen	209	Deprotonierung von Michael-Systemen	242
Synthese von Enaminen	210	Sonstige Reaktionen	243
Hydrid-Übertragung	211	Reaktionen von Enaminen	243
Passerini-Reaktion	212	Mannich-Reaktion	243
Exkurs: Schutzgruppen	213	Azaenolate	244
C-C-Verknüpfungen mit Carbonylen	217	Alkylierungen von Carbonsäuren	245
Angriff an einer Carbonyl-Doppelbindung	217	Metall-organische Verbindungen und Metalle in der organischen Synthese	246
Aldol-Reaktion	218	Einteilung nach der Reaktivität	246
Aldehyde	218	Aliphatische Ether-Spaltung	246
Ketone	219	Carboxylierung	246
Gezielte Aldol-Reaktion	219	Hydrolyse	246
Mukaiyama-Reaktion	220	Einfluß des Lösungsmittels	247
Gerichtete Aldol-Reaktionen mit Enolaten	220	Einfluß des Kohlenstoff-Gerüsts	247
Reaktionen von Allylboranen mit Carbonylen	221	Synthese von Metall-organischen Verbindungen	247
Claisen-Kondensation	222	Reaktion des Metalls mit Halogeniden	247
Reaktionen mit einer nicht enolisierbaren Carbonyl-Komponente	223	Transmetallierung	247
Claisen-Schmidt-Kondensation	223	Metalle in der organischen Synthese	248
Ameisensäureester-Kondensation	224	Natrium, Kalium	248
Tollens-Reaktion	224	Lithium, Magnesium	248
Perkin-Reaktion	224	Silicium	250
Erlenmeyer-Synthese	225	Zinn	256
Knoevenagel-Reaktion	225	Titan	256
Sonstige Reaktionen	227	Chrom	257
Sonstige C-C-Verknüpfung mit C-H-aciden Verbindungen	230	Wolfram	257
Cyclopentadien	230	Cobalt	258
Acetylen (Ethinylierung)	230	Palladium	259
		Rhodium	261
		Kupfer	261

Zink	262	Chiral-Pool-Synthesen	298
Cadmium	262	Asymmetrische Beispielsynthesen	300
Quecksilber	262	Grundsätzliche Überlegungen	300
Heterocyclus	263	Enzymreaktionen	303
Definition / Nomenklatur	263	Chirale Hydrierungen	306
Gesättigte Heterocyclus	264	Asymmetrische Reduktionen	307
Dreiringe	264	Alkylierungen von Ketonen nach Seebach	307
Vierringe	266	Aldol-Reaktion nach Shibasaki	308
Fünfringe	266	Sharpless-Epoxidierung	308
Sechsringe	267	Jacobsen-Methode	309
Exkurs: Alkaloide	267	Sharpless-Bishydroxylierung	309
Ungesättigte Heterocyclus	269	RAMP / SAMP	310
Fünfringverbindungen mit einem Hetero- atom	269	Schöllkopf-Hartwig-Reaktion	310
Einschub: Dipolmomente ausgewählter Fünf- und Sechsringverbindungen	272	Selbstregenerierung von Stereozentren nach Seebach	311
Kondensierte 5-Ring-Heterocyclus	273	Evans-Methode	313
Azole	273	Eder-Sauer-Wiechert-Hajos-Reaktion	314
Pyridin	274	Asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen	314
Einschub: Die pK_S -Werte ausgewählter Stickstoff-Heterocyclus	275	Doppelte Stereodifferenzierung	315
Chinolin / Isochinolin	276	Chiralitätstransfer	316
Sechsring-Heterocyclus mit Sauerstoff	277	Chiralitätsverstärkung	316
Diazine	278	Naturstoffklassen	319
Siebenringe	279	Kohlenhydrate	319
Katalyse	280	Stereochemie der Pentosen und Hexosen	320
Säure-Base-Katalyse	280	Der anomere Effekt	324
Autokatalyse	281	Glykosylierung	325
Kovalente Katalyse	283	Reduktion von Kohlenhydraten	328
Elektrostatische Katalyse	285	Vitamin-C-Synthese	329
Phasentransferkatalyse	285	Lobry-de-Bruyn-van-Ekenstein-Umlagerung	329
Kronenether und Kryptate	286	Di- und Polysaccharide	331
Exkurs: Wirt-Gast-Beziehungen	287	Nucleinsäuren	332
Enzymkatalyse / Heterogene Katalyse an Oberflächen	288	A- und B-DNA	332
Katalytische Triade	288	Antisense-Oligonucleotide	334
Haptene	290	Exkurs: Molekulare Erkennung	335
Asymmetrie	291	DNA-Synthese / Festphasensynthese	339
Chiralität	291	Exkurs: Festphasensynthese	340
Exkurs: Isomerie – eine Übersicht	291	Exkurs: Kombinatorische Chemie	341
Das Cahn-Ingold-Prelog-System	294	Peptide und Proteine	346
Atropisomere	294	Struktur von Peptiden	346
Der Begriff der Topie	296	Einschub: Primär/Sekundär/Tertiär/ Quartärstruktur	348
Cramsche Regel	297	Struktur und pK_S -Werte der proteinogenen Aminosäuren	349
Racematspaltung	298	Chemische Synthese von L-Aminosäuren	350
Racematspaltung mit Rückführung	298	Nachweis von Aminosäuren mit Ninhydrin	351
Meso-Trick	298	Sequenzaufklärung von Proteinen	351
		Peptid-Synthese	353
		Spezifische Blockierung von Seitengruppen	353
		Terpene und Steroide	355
		Terpene	355
		Steroide	358

Lipide	362	Sonstige biochemische Aspekte	408
<i>Fette und Öle</i>	362	Ausgewählte Biosynthesen	408
<i>Die Lipid-Doppelschicht</i>	363	<i>Biosynthese der Aminosäuren</i>	408
<i>Glycerophospholipide</i>	364	<i>Biosynthese der Nucleinsäuren</i>	409
<i>Wachse</i>	366	<i>Häm-Biosynthese</i>	411
<i>Prostaglandine</i>	366	<i>Cholesterin-Biosynthese</i>	412
Organische Reaktionen in biologischen Systemen	367	Hemmstoffe für Enzyme	414
Grundsätzliche Überlegungen	367	Hormone und Neurotransmitter	415
Energetische Situation	368	Ausgewählte Arbeitsmethoden der	
<i>Polyphosphate</i>	368	Molekularbiologie	416
<i>Redoxäquivalente</i>	369	<i>Polymerase-Kettenreaktion</i>	416
C-C-Verknüpfungen in der Zelle	369	<i>Selektion von Peptiden nach Szostak</i>	418
<i>Aldol-Reaktionen</i>	369	<i>DNA-Sequenzierung</i>	419
<i>Benzoin-Reaktionen</i>	371	<i>Restriktionsendonucleasen</i>	420
<i>Claisen-Kondensationen und verwandte Reaktionen</i>	372	<i>Plasmide als Klonierungsvektoren</i>	421
<i>Carboxylierungen</i>	374	<i>Protein-Nachweise</i>	423
<i>Mannich-Reaktionen</i>	376	<i>Das System Biotin-Streptavidin</i>	423
<i>Decarboxylierungen in der Zelle</i>	376	<i>Das grüne fluoreszierende Protein (GFP)</i>	424
Oxidations- und Reduktionsreaktionen	380	Trivialnamen	425
<i>Transaminierung</i>	380	Verwendete Abkürzungen	435
<i>Redoxsysteme</i>	381	Literatur	437
Einschub: Tetrahydrofolat als C ₁ -Überträger verschiedener Oxidationszahlen	381	Monographien und Lehrbücher	437
<i>Kopplung von mehreren Redoxsystemen</i>	384	Weiterführende Literatur aus der Zeitschriftenreihe Chemie in unserer Zeit	442
<i>Oxidation und Gruppenübertragung</i>	385	Ausgewählte Artikel aus anderen Zeitschriften	443
<i>Atmung</i>	385	Chemie im Internet	445
<i>Oxidation von Arachidonsäure</i>	386	Allgemeine Suchmaschinen	445
Sonstige Reaktionen	386	Chemische Fachzeitschriften online	445
<i>Synthese von Thioestern, Estern und Amidn</i>	386	Biochemische Fachzeitschriften online	445
<i>Synthese von Phosphorsäure-Derivaten</i>	389	Verlage und Buchhandlungen	445
<i>Nucleophile Substitutionen</i>	390	Datenbanken allgemein	445
<i>Eliminierungen</i>	392	Spektroskopie- und Kristallographie-datenbanken	446
<i>Addition an Doppelbindungen</i>	393	Gefahrstoffdatenbanken	447
<i>Radikalische Reaktionen</i>	394	Erste Hilfe	447
<i>Isomerisierungen und Umlagerungen</i>	395	Giftnotrufnummern Deutschland	447
Grundlagen des Stoffwechsels	398	Wichtige englische Terminologien der Fachliteratur	448
Glykolyse	398	Sachverzeichnis	449
<i>Gluconeogenese</i>	400		
<i>Glykogen</i>	400		
Citronensäure-Cyclus	401		
Fettsäure-Aufbau und -Abbau	402		
<i>Abbau ungeradzahlgiger Fettsäuren</i>	403		
Pentosephosphat-Weg	403		
Calvin-Cyclus	404		
<i>Photorespiration</i>	405		
Harnstoff-Cyclus	406		