

H. Kaufmann
A. Hädener

Grundlagen der organischen Chemie

10., vollständig neu überarbeitete
und erweiterte Auflage

Birkhäuser Verlag
Basel · Boston · Berlin

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Definition der organischen Chemie	1
1.2 Unterschiede zwischen anorganischen und organischen Verbindungen	2
1.3 Sonderstellung des Kohlenstoffs	3
2. Bindungsverhältnisse in organischen Molekülen	5
2.1 Der vierbindige Kohlenstoff	5
2.1.1 Atomorbitale	5
2.1.2 Elektronenpaarbindungen, Molekülorbitale	6
2.1.3 Das Methanmolekül, sp^3 -Hybridisierung	7
2.1.4 Ketten und Ringe	10
2.1.5 Polarisierte Bindungen	12
2.2 sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff, Doppelbindungen	13
2.2.1 σ - und π -Bindungen	13
2.2.2 Mesomerie	15
2.2.3 Kohlenstoff-Ionen und Radikale	17
2.3 sp -hybridisierter Kohlenstoff, Dreifachbindungen	19
2.4 Vergleich der Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen	20
2.4.1 Bindungslängen	20
2.4.2 s- und p-Charakter von Bindungen	21
2.4.3 Bindungsstärken, Überlappungsfähigkeit	21

2.5 Bindungsverhältnisse bei Stickstoff und Sauerstoff	23
2.6 Moleküle mit mehreren Doppelbindungen	24
2.6.1 Konjugierte Doppelbindungen	24
2.6.2 Kumulierte Doppelbindungen	25
2.6.3 Aromatische Verbindungen	25
Der aromatische Zustand	25
Die HÜCKEL-Regel	28
Aromatische Heterocyclen	30
Substituierte aromatische Verbindungen	31
2.6.4 Weitere Beispiele für mesomeriestabilisierte Verbindungen	32
2.7 Die Molekülorbital-Theorie	34
2.7.1 Bindende und antibindende Molekülorbitale	36
2.7.2 Molekülorbitale des 1,3-Butadiens	38
2.7.3 Molekülorbitale des Benzols	40

3. Isomerie	43
--------------------	-----------

3.1 Konstitutionsisomerie	44
3.2 Stereoisomerie	46
3.2.1 Stereoisomerie an Doppelbindungen	46
3.2.2 Chiralität und optische Aktivität	48
Definition der Chiralität	48
Optische Aktivität	49
Racemate	51
Moleküle mit mehreren asymmetrischen C-Atomen	51
Änderung der Konfiguration an asymmetrischen C-Atomen bei chemischen Reaktionen	53
Relative Konfiguration	54
Absolute Konfiguration	55
Trennung von Racematen	56
Spiegelbildisomerie ohne asymmetrisches C-Atom	57
3.3 Konformation aliphatischer Verbindungen	58
3.4 Stereochemie der alicyclischen Verbindungen	61

3.4.1	BAEYER'sche Ringspannung	61
3.4.2	Die PITZER-Spannung	62
3.4.3	Konformationen von Cyclohexanderivaten	63
3.4.4	<i>cis-trans</i> -Isomerie bei alicyclischen Verbindungen	65
3.4.5	Polycyclische Systeme	68
3.5	Übungen	71

4. Reaktionstypen 73

4.1	Einleitung	73
4.1.1	Reaktionsmechanismen	73
4.1.2	Formelmässige Darstellung von Reaktions- mechanismen	74
	Radikalreaktionen	74
	Polare Reaktionen	75
	Intramolekulare und intermolekulare Reaktionen	75
4.1.3	Nucleophile und elektrophile Reagenzien	76
4.1.4	Substituenteneinflüsse: Induktive und mesomere Effekte	77
4.2	Nucleophile Substitutionsreaktionen	84
4.2.1	Kinetik der nucleophilen Substitution	86
4.2.2	Die S _N 2-Reaktion	88
	Stereochemie der S _N 2-Reaktion	89
	Struktur und Reaktivität	91
	Qualität der nucleofugen Gruppe	91
	Qualität des Nucleophils	93
	Qualität des Lösungsmittels	94
4.2.3	Die S _N 1-Reaktion	96
	Stereochemie der S _N 1-Reaktion	96
	Struktur und Reaktivität	97
4.2.4	S _N 1- und S _N 2-Reaktionen im Vergleich	99
4.3	Eliminierungsreaktionen	100
4.3.1	Die E1-Reaktion	100
4.3.2	Die E2-Reaktion	101
4.3.3	Eliminierung und Substitution ab Konkurrenzreaktion	103
4.3.4	SAYTZEFF- und HOFMANN-Regeln	104

4.4	Additionsreaktionen	105
4.4.1	Die katalytische Hydrierung	106
4.4.2	Elektrophile Additionen an Doppelbindungen	109
	Die Addition von Brom an Doppelbindungen	109
	Die Addition von Verbindungen HX	111
	Regioselektivität der HX-Addition	112
4.4.3	Elektrophile Additionen an Dreifachbindungen	113
4.4.4	Additionen an die Carbonylgruppe	114
4.4.5	Additionen an die Enolform von Carbonylverbindungen	117
4.4.6	Additionen an C=N-Doppel- und C≡N-Dreifach- bindungen	117
4.4.7	1,2- und 1,4-Additionen bei Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen	119
4.5	Additions-Eliminierungsreaktionen	121
4.5.1	Ester	123
4.5.2	Aldolreaktion	123
4.5.3	Esterkondensation	127
4.6	Die elektrophile aromatische Substitution	129
4.6.1	Substitutionsregeln	135
4.6.2	Halogenierung von alkylsubstituierten aromatischen Verbindungen	141
4.6.3	Verhältnis zwischen <i>ortho</i> - und <i>para</i> -Substitution	141
4.6.4	Substitutionsreaktionen an mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen	142
4.6.5	Elektrophile Substitution an aromatischen Heterocyclen	143
4.7	Die nucleophile aromatische Substitution	145
4.8	Oxidation und Reduktion	148
4.8.1	Oxidationszahlen	148
4.8.2	Stöchiometrie	152
4.8.3	Oxidationen	153
	Oxidationen mit Chromsäure	153
	Epoxidierung von Alkenen	156
	Hydroxylierung von Alkenen	157
	Ozonisierung von Alkenen	157

Glykolspaltung	158
4.8.4 Reduktionen	158
Katalytische Hydrierung	158
Reduktion mit Metallen	158
Reduktion mit komplexen Metallhydriden	159
Methoden zur Reduktion von Carbonylgruppen zu Methylengruppen	165
4.9 Elektrocyclische Reaktionen	166
4.10 Radikalreaktionen	170
4.10.1 Bildung von Radikalen	170
4.10.2 Kettenreaktionen	171
4.10.3 Stabilität von Radikalen	172
4.10.4 Nachweis von Radikalreaktionen, Radikalfänger	173
4.10.5 Beispiele	174
4.11 Polymerisationen	177
4.11.1 Kationische Polymerisation	177
4.11.2 Anionische Polymerisation	178
4.11.3 Radikalische Polymerisation	179
4.11.4 Polymerisation mit ZIEGLER-Katalysatoren	180
4.11.5 Kondensationspolymerisation	180
4.11.6 Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften von Polymeren	182
4.12 Photochemie	184
4.12.1 Durch Licht angeregte Moleküle	184
4.12.2 Primärprozesse	186
4.12.3 Sensibilisatoren	188
4.12.4 Triplettlöscher	188
4.12.5 Quantenausbeuten	189
4.12.6 Beispiele	189
4.13 Umlagerungen	192
4.13.1 WAGNER-MEERWEIN-Umlagerungen	193
4.13.2 Die Pinakol-Pinalkolon-Umlagerung	195
4.13.3 Die Allyl-Umlagerung	196
4.13.4 Die WOLFF-Umlagerung	197
4.13.5 Die Acylnitren-Isocyanat-Umlagerung	198

4.13.6 Die BECKMANN-Umlagerung	200
4.13.7 Die CRIEGEE-Umlagerung von Hydroperoxiden	201
4.14 Fragmentierungen	202
4.14.1 Spaltung von 1,3-Diolen	202
4.14.2 Fragmentierung von β -Halogenketonen	203
4.14.3 Säurespaltung von β -Diketonen	204
4.14.4 Konzertierte und schrittweise Fragmentierung	204
4.15 Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen	205
4.15.1 GRIGNARD-Reaktionen	206
ZEREWITINOFF-Reaktion	207
Umsetzung von GRIGNARD-Verbindungen mit	
Alkylhalogeniden	208
Addition von GRIGNARD-Verbindungen an	
polarisierte Doppelbindungen	208
4.15.2 REFORMATZKY-Reaktionen	211
4.15.3 Cadmiumorganische Verbindungen	211
4.15.4 Lithiumorganische Verbindungen	212
4.16 Übungen	214

5. Analytik 221

5.1 Elementaranalyse	221
5.2 Spektroskopische Methoden	223
5.2.1 Massenspektrometrie	224
5.2.2 UV/VIS- und IR-Spektroskopie	226
5.2.3 Kernresonanzspektroskopie	229
5.3 Übungen	234

6. Allgemeine Nomenklatur 235

6.1 Formelsprache	235
6.2 Die Nomenklatur nach IUPAC	237

6.3 Nomenklatur der Alkane, Alkene, Alkine und Alkylhalogenide	239
6.4 Nomenklatur von Verbindungen mit charakteristischen funktionellen Gruppen	243
6.5 Stereochemische Nomenklatur	246
6.5.1 Konfiguration an Doppelbindungen	246
6.5.2 Konfiguration an tetraedrisch substituierten Zentren ..	247
Die FISCHER-Projektion	248
Konfigurationsbezeichnung nach dem <i>R-S-System</i>	250

7. Systematik und spezielle Nomenklatur **253**

7.1 Alkane	253
7.2 Alkene	255
7.3 Alkine	259
7.4 Alkylhalogenide	260
7.5 Alkohole	261
7.6 Ether	262
7.7 Aldehyde und Ketone	263
7.8 Carbonsäuren	266
7.9 Von Carbonsäuren abgeleitete Verbindungsklassen	268
7.9.1 Säurehalogenide	268
7.9.2 Säureanhydride	269
7.9.3 Ester	271
7.9.4 Säureamide und Imide	272
7.9.5 Nitrile	273
7.10 Amine	275

7.11 Andere stickstoffhaltige Verbindungen	277
7.11.1 Imine oder SCHIFF'sche Basen, Enamine	277
7.11.2 Oxime, Hydrazone und Semicarbazone	278
7.11.3 Nitroso- und Nitroverbindungen	279
7.11.4 Azoverbindungen	280
7.11.5 Diazoverbindungen	281
7.12 Schwefelhaltige Verbindungen	282
7.13 Aromatische Verbindungen	283
7.14 Naturstoffe	287
7.14.1 Fette und Öle	288
7.14.2 Peptide und Proteine	290
7.14.3 Kohlenhydrate	292
7.14.4 Alkaloide	295
7.14.5 Terpene	296
7.14.6 Steroide	297
7.14.7 Nucleinsäuren	298
7.15 Übungen	304
8. Lösungen zu den Übungsbeispielen	309
9. Anhang	319
9.1 Weiterführende Literatur und Hilfsmittel	319
9.2 Quellennachweis	321
10. Index	323