

Karl-Heinz Wünsch · Ralf Miethchen · Dieter Ehlers

Grundkurs Organische Chemie

Mit 78 Abbildungen und 41 Tabellen

Sechste, bearbeitete und erweiterte Auflage



Johann Ambrosius Barth Leipzig · Berlin · Heidelberg

Edition Deutscher Verlag der Wissenschaften

Inhalt

1.	Einleitung	15
1.1.	Entwicklung der organischen Chemie	15
1.2.	Stellung des Kohlenstoffs im Periodensystem der Elemente	16
1.3.	Bedeutung der organischen Chemie	17
2.	Einteilung und Nomenklatur organischer Verbindungen	18
2.1	Struktur und Strukturformeln organischer Verbindungen	18
2.2.	Klassifizierung organischer Verbindungen	19
2.3.	Nomenklatur organischer Verbindungen	20
2.3.1.	Substitutive Nomenklatur	20
2.3.2.	Radikofunktionelle Nomenklatur	21
2.3.3.	Weitere Nomenklatorsysteme	22
2.3.4.	Trivialnamen	22
3.	Klassifizierung organisch-chemischer Reaktionen	22
3.1.	Klassifizierung nach Veränderungen am Kohlenstoffgerüst	22
3.2.	Klassifizierung nach dem Bruttoumsatz	23
3.3.	Klassifizierung nach dem Mechanismus	23
3.3.1.	Polare Bindungen in organischen Molekülen	23
3.3.2.	Elektrophile und nucleophile Verbindungen und Reaktionen	24
3.3.3.	Heterolytische Spaltung von Bindungen	25
3.3.4.	Radikalische Reaktionen	26
3.3.5.	Pericyclische Reaktionen	26
3.3.6.	Photochemische Reaktionen	26
3.4.	Klassifizierung nach dem Redoxcharakter	27
3.4.1.	Reaktionstypen	27
3.4.2.	Oxidationsstufen in organischen Molekülen	27
4.	Alkane	29
4.1.	Nomenklatur der Alkane	29
4.2.	Bindungscharakter des gesättigten C-Atoms, sp^3 -Hybridisierung	31
4.3.	Physikalische Eigenschaften der Alkane	32
4.4.	Radikalische Substitution an Alkanen	33
4.4.1.	Mechanismus der Alkanchlorierung	33
4.4.2.	Energieumsatz bei chemischen Reaktionen, Bindungsdissoziationsenergien	34
4.4.3.	Isomerenverhältnis bei der Alkanchlorierung	35
4.4.4.	Weitere wichtige radikalische Substitutionen an Alkanen	36
4.5.	Radikalische Eliminierung an Alkanen	38
4.6.	Heterolytische Reaktionen an Alkanen	38
4.7.	Vorkommen und Darstellung von Alkanen	39
4.8.	Wichtige Alkane	41

5.	Alkene	43
5.1.	Nomenklatur der Alkene.....	43
5.2.	Struktur der C=C-Bindung, sp^2 -Hybridisierung.....	44
5.3.	Physikalische Eigenschaften von Alkenen.....	46
5.4.	Elektrophile Addition an C=C-Bindungen.....	46
5.4.1.	Elektrophile Addition an Alkenen.....	46
5.4.2.	Elektrophile Addition an konjugierten Dienen.....	48
5.5.	Der Mesomeriebegriff.....	50
5.6.	Weitere technisch wichtige Additionsreaktionen an Alkenen.....	50
5.7.	Cyclisierungsreaktionen.....	52
5.8.	Reaktionen in Allylstellung.....	53
5.9.	Petrochemie.....	54
5.10.	Vorkommen und Darstellung von Alkenen.....	56
5.11.	Wichtige Alkene und Diene.....	57
6.	Alkine	59
6.1.	Nomenklatur der Alkine.....	59
6.2.	Struktur der C≡C-Bindung, sp -Hybridisierung.....	59
6.3.	Physikalische Eigenschaften des Acetylens.....	60
6.4.	Acidität von 1-Alkinen.....	61
6.5.	Additionsreaktionen an Alkinen.....	61
6.6.	Darstellung von Alkinen.....	63
7.	Cycloaliphatische Verbindungen	64
7.1.	Nomenklatur und Einteilung.....	64
7.2.	Spannungsverhältnisse in Cycloalkanen.....	65
7.3.	Vorkommen und Bildung cycloaliphatischer Ringsysteme.....	68
7.4.	Wichtige Cycloalkane und Cycloalkene.....	69
8.	Stereoisomerie organischer Moleküle	70
8.1.	Konformationsisomerie.....	71
8.1.1.	Konformation von Alkanen.....	71
8.1.2.	Konformation von Cycloalkanen.....	72
8.2.	<i>cis-trans</i> -Isomerie.....	72
8.2.1.	(Z)-(E)-Isomerie bei Alkenen.....	72
8.2.2.	<i>cis-trans</i> -Isomerie bei Cycloalkanen.....	73
8.3.	Spiegelbildisomerie.....	73
8.3.1.	Spiegelbildisomerie bei Alkanderivaten.....	74
8.3.2.	Nomenklatur von Enantiomeren.....	74
8.3.3.	Trennung von Enantiomeren.....	76
8.3.4.	Projektionsformeln von Enantiomeren.....	77
8.4.	Diastereomerie.....	77
9.	Arene	78
9.1.	Aromatischer Zustand.....	78
9.1.1.	Der Aromatizitätsbegriff.....	78
9.1.2.	Die Hückelsche Regel.....	80
9.2.	Nomenklatur der Arene.....	82
9.3.	Elektrophile Substitution an Aromaten.....	83
9.3.1.	Elektrophile Substitution am Benzol.....	83
9.3.2.	Elektrophile Zweitsubstitution an Aromaten.....	85
9.3.3.	Dirigierende Wirkung von Substituenten.....	86
9.4.	Additionsreaktionen an Arenen.....	88
9.5.	Oxidation von Arenen.....	89
9.6.	Reaktionen an der Seitenkette von Alkylarenen.....	90
9.7.	Valenzisomere des Benzols.....	91

9.8.	Vorkommen und Darstellung von Arenen	91
9.9.	Wichtige Arene	92
10.	Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie	94
10.1.	Übersicht	94
10.2.	UV-Vis-Spektroskopie	96
10.3.	IR-Spektroskopie	97
10.4.	NMR-Spektroskopie	100
10.4.1.	Verhalten von Atomen im Magnetfeld	100
10.4.2.	Chemische Verschiebung	101
10.4.3.	Spin-Spin-Kopplung	103
10.5.	Massenspektrometrie	105
11.	Halogenkohlenwasserstoffe	107
11.1.	Nomenklatur organischer Halogenverbindungen	107
11.2.	Physikalische Eigenschaften organischer Halogenverbindungen	108
11.3.	Spektroskopische Eigenschaften organischer Halogenverbindungen	108
11.4.	Struktur der Kohlenstoff-Halogen-Bindung	109
11.5.	Nucleophile Substitution an Alkylhalogeniden	110
11.5.1.	Reaktionsmechanismus und Kinetik der nucleophilen Substitution	110
11.5.2.	Alkylierungsreaktionen mit Alkylhalogeniden	112
11.6.	β -Eliminierung an Alkylhalogeniden	113
11.7.	Nucleophile Substitution an nicht-aktivierten Arylhalogeniden	115
11.8.	Nucleophile Substitution an aktivierten Arylhalogeniden	115
11.9.	Polyhalogenverbindungen	116
11.10.	Darstellung von Halogenkohlenwasserstoffen	117
11.11.	Wichtige Halogenkohlenwasserstoffe	119
12.	Organometall-Verbindungen	124
12.1.	Nomenklatur und Überblick	124
12.2.	Organoalkalimetall-Verbindungen	125
12.3.	Organomagnesium-Verbindungen	126
12.4.	Organoaluminium-Verbindungen	126
12.5.	Organoblei-Verbindungen	127
13.	Hydroxyverbindungen, Ether und Ester von Mineralsäuren	127
13.1.	Einteilung und Nomenklatur von Hydroxyverbindungen	127
13.2.	Physikalische Eigenschaften von Alkoholen und Phenolen	129
13.3.	Spektroskopische Eigenschaften von Alkoholen und Phenolen	130
13.4.	Reaktionen an der O-H-Bindung von Alkoholen und Phenolen	131
13.5.	Reaktionen an der C-O-Bindung von Alkoholen und Phenolen	133
13.6.	Oxidation von Alkoholen und Phenolen	134
13.7.	Reaktionen am aromatischen Ring von Phenolen	135
13.8.	Darstellungen von Hydroxyverbindungen	138
13.9.	Wichtige Alkohole und Phenole	139
13.10.	Ether	144
13.10.1.	Nomenklatur und Einteilung der Ether	144
13.10.2.	Physikalische Eigenschaften der Ether	144
13.10.3.	Reaktionen der Ether	145
13.10.4.	Wichtige Ether und Polyether	146
13.11.	Ester von Mineralsäuren	149
13.11.1.	Allgemeines	149
13.11.2.	Ester der Schwefelsäure	149
13.11.3.	Ester der Salpersäure und der salpetrigen Säure	150
13.11.4.	Ester der Phosphorsäure und der Thiophosphorsäuren	151

14.	Carbonylverbindungen	151
14.1	Nomenklatur der Aldehyde und Ketone	152
14.2	Physikalische Eigenschaften von Carbonylverbindungen	153
14.3	Spektroskopische Eigenschaften von Carbonylverbindungen	153
14.4	Nucleophile Reaktionen an Carbonylverbindungen	155
14.4.1	Struktur und Reaktionsverhalten der Carbonylgruppe	155
14.4.2	Reaktionstypen	155
14.4.3	Nucleophile Additionsreaktionen an Carbonylverbindungen	156
14.4.4	Additions-Substitutions-Reaktionen an Carbonylverbindungen	157
14.4.5	Additions-Eliminierungsreaktionen an Carbonylverbindungen	159
14.4.6	Reaktionen von Carbonylverbindungen mit Aromaten	161
14.5	Reduktion und Oxidation von Carbonylverbindungen	162
14.6	Reaktionen in α -Stellung von Carbonylverbindungen	164
14.6.1	Keto-Enol-Tautomerie	165
14.6.2	Knüpfen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen	166
14.6.3	Halogenierung von Carbonylverbindung und Folgereaktionen	169
14.7	Chinone	171
14.8	Vorkommen und Darstellung von Carbonylverbindungen	172
14.9	Wichtige Carbonylverbindungen	174
15.	Carbonsäuren, Carbonsäurederivate und Kohlensäurederivate	177
15.1	Überblick	177
15.2	Nomenklatur der Carbonsäuren und ihrer Derivate	178
15.3	Physikalische und spektroskopische Eigenschaften von Carbonsäuren	180
15.4	Acidität von Carbonsäuren	181
15.5	Carbonylaktivität von Carbonsäuren und ihren Derivaten	181
15.6	Carbonsäurehalogenide	182
15.7	Carbonsäureanhydride	183
15.8	Carbonsäureester	184
15.9	Carbonsäureamide	185
15.10	Nitrile	186
15.11	Redoxreaktionen an Carbonsäuren und ihren Derivaten	187
15.12	Reaktionen unter Abspaltung von Kohlendioxid	188
15.13	Reaktionen in α -Stellung von Carbonsäurederivaten	189
15.13.1	Claisensche Esterkondensation	189
15.13.2	Malonestersynthesen	190
15.13.3	Halogenierung von Carbonsäuren und Folgereaktionen	191
15.14	Vorkommen und Darstellung von Carbonsäuren	192
15.15	Wichtige Carbonsäuren und Carbonsäurederivate	194
15.16	Kohlensäurederivate	201
15.16.1	Übersicht	201
15.16.2	Wichtige Derivate vom Typ der Kohlensäure	203
15.16.3	Wichtige Derivate vom Typ des Kohlendioxids und der Cyansäure	207
16.	Hydroxy- und Oxocarbonsäuren	210
16.1	Hydroxycarbonsäuren	210
16.1.1	Allgemeines	210
16.1.2	Reaktionen von Hydroxycarbonsäuren	211
16.1.3	Wichtige Hydroxycarbonsäuren	212
16.2	Oxocarbonsäuren	213
16.2.1	Vorkommen und Nomenklatur von Oxocarbonsäuren	213
16.2.2	Darstellung von α -Oxo-carbonsäuren	214
16.2.3	Darstellung und Reaktionen von β -Oxo-carbonsäuren und ihren Estern	215
17.	Organische Stickstoffverbindungen	216
17.1	Überblick	216
17.2	Nitroverbindungen	216

17.2.1.	Nomenklatur und Struktur von Nitroverbindungen	216
17.2.2.	Darstellung von Nitroverbindungen	217
17.2.3.	Physikalische Eigenschaften von Nitroverbindungen	217
17.2.4.	Einfluß der Nitrogruppe auf das Reaktionsverhalten des organischen Restes	217
17.2.5.	Reduktion von Nitroverbindungen	218
17.2.6.	Wichtige Nitroverbindungen	220
17.3.	Nitrosoverbindungen	221
17.4.	Amine	222
17.4.1.	Nomenklatur und Einteilung von Aminen	222
17.4.2.	Darstellung von Aminen	223
17.4.3.	Physikalische Eigenschaften der Amine	224
17.4.4.	Basizität und Acidität der Amine	224
17.4.5.	Elektrophile Reaktionen an Aminen	226
17.4.6.	Reaktionen der Amine mit salpetriger Säure	226
17.4.7.	Nucleophile Substitution und β -Eliminierung an Aminen	227
17.4.8.	Reaktionen am Kern aromatischer Amine	228
17.4.9.	Wichtige Aminoverbindungen	229
17.5.	Diazo- und Azoverbindungen	232
17.5.1.	Definition und Nomenklatur	232
17.5.2.	Stabilität aromatischer Diazoniumionen	232
17.5.3.	Diazospaltung	233
17.5.4.	Reduktion von Diazoniumsalzen	234
17.5.5.	Kupplungsreaktionen	234
17.5.6.	Aliphatische Diazoverbindungen	235
17.6.	Aminosäuren	236
17.6.1.	Vorkommen von α -Aminosäuren	236
17.6.2.	Darstellung von α -Aminosäuren	238
17.6.3.	Eigenschaften von Aminosäuren	239
17.6.4.	Reaktionen der Aminosäuren	240
17.6.5.	Wichtige Aminosäuren	241
18.	Organische Silicium-, Phosphor-, Arsen- und Schwefelverbindungen	243
18.1.	Organische Siliciumverbindungen	243
18.2.	Organische Phosphor- und Arsenverbindungen	244
18.2.1.	Alkyl- und Arylphosphine	244
18.2.2.	Organische Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen	244
18.2.3.	Organische Arsenverbindungen	246
18.3.	Organische Schwefelverbindungen	247
18.3.1.	Überblick und Nomenklatur organischer Schwefelverbindungen	247
18.3.2.	Physikalische Eigenschaften und Acidität von SH-Verbindungen	247
18.3.3.	Reaktionen von Verbindungen mit zweibändigem Schwefel	248
18.3.4.	Darstellung von Sulfonsäuren	249
18.3.5.	Derivate der Sulfonsäuren	250
18.3.6.	Reaktionen an der C-S-Bindung von Sulfonsäuren	251
19.	Reaktionsmechanismen. Klassifizierung und bestimmende Faktoren	251
19.1.	Allgemeine Faktoren, die den Mechanismus einer Reaktion bestimmen	251
19.2.	Reaktionstypen	252
19.2.1.	Ionenreaktionen	253
19.2.2.	Radikalreaktionen	253
19.2.3.	Pericyclische Reaktionen	254
19.2.4.	Photochemische Reaktionen	254
19.3.	Klassifizierung elektrophiler und nucleophiler Reaktionspartner	254
19.4.	Aktivierungsenergien und Energiezustand der Endprodukte	256
19.5.	Einfluß des organischen Restes und der Substituenten	257
19.5.1.	Sterische Einflüsse	257
19.5.2.	Elektronische Einflüsse	258
19.5.3.	Einfluß der Substituenten auf die Grenzorbitale	259
19.6.	Einfluß von Lösungsmitteln	260

19.7.	Einfluß von Katalysatoren.....	261
19.8.	Einfluß der Orbitalsymmetrie.....	264
20.	Heterocyclische Verbindungen.....	265
20.1.	Einteilung und Nomenklatur.....	265
20.2.	Kleine heterocyclische Systeme.....	266
20.3.	Fünfgliedrige Heterocyclen mit einem Heteroatom.....	267
20.3.1.	Synthesen der Ringsysteme.....	267
20.3.2.	Reaktivität der Ringsysteme.....	267
20.3.3.	Wichtige Einzelverbindungen.....	269
20.3.4.	Anellierte Ringsysteme.....	269
20.4.	Fünfgliedrige Heterocyclen mit mehreren Heteroatomen.....	271
20.4.1.	Synthese von Azolen.....	271
20.4.2.	Reaktivität von Azolen.....	273
20.4.3.	Wichtige Einzelverbindungen.....	273
20.5.	Sechsgliedrige Heterocyclen mit einem Heteroatom.....	274
20.5.1.	Pyridin und Derivate.....	274
20.5.2.	Benzopyridinderivate.....	277
20.5.3.	Pyranderivate.....	278
20.6.	Sechsgliedrige Heterocyclen mit mehreren Heteroatomen.....	278
20.6.1.	Diazinderivate.....	278
20.6.2.	Triazinderivate.....	279
20.6.3.	Purinderivate.....	280
20.6.4.	Pteridinderivate.....	281
20.7.	Größere heterocyclische Systeme.....	282
20.8.	Alkaloide.....	282
21.	Organische Farbstoffe.....	283
21.1.	Lichtabsorption und Farbe.....	283
21.2.	Färbeverfahren.....	284
21.3.	Farbstoffklassen.....	285
21.3.1.	Natürliche Farbstoffe.....	285
21.3.2.	Azofarbstoffe.....	285
21.3.3.	Anthrachinonfarbstoffe.....	286
21.3.4.	Indigoide Farbstoffe.....	287
21.3.5.	Polymethinfarbstoffe.....	288
21.3.6.	Photographische Bildfarbstoffe.....	288
21.3.7.	Triphenylmethanfarbstoffe.....	289
21.3.8.	Schwefelfarbstoffe.....	290
22.	Tenside.....	290
22.1.	Struktur oberflächenaktiver Verbindungen.....	290
22.2.	Anionaktive Tenside.....	291
22.3.	Kationaktive Tenside.....	292
22.4.	Nichtionische Tenside.....	293
22.5.	Amphotenside.....	294
23.	Synthetische organische makromolekulare Verbindungen.....	294
23.1.	Überblick.....	294
23.1.1.	Definitionen und Nomenklatur.....	294
23.1.2.	Klassifizierung von Makromolekülen.....	295
23.1.3.	Physikalische Eigenschaften von Makromolekülen.....	296
23.2.	Polymerisate von Alkenen und Alkenderivaten.....	297
23.2.1.	Polymerisationsmechanismen.....	297
23.2.2.	Stereochemie von Polymerisaten.....	299
23.2.3.	Technische Durchführung der Polymerisation.....	300
23.2.4.	Wichtige Polymerisate von Alkenen und Alkenderivaten.....	301
23.3.	Polyster.....	305

23.4.	Polyamide	306
23.5.	Polyurethane	308
23.6.	Phenoplaste und Aminoplaste	308
23.6.1.	Überblick über Duromere	308
23.6.2.	Phenolharze (Phenoplaste)	309
23.6.3.	Aminoplaste	309
23.7.	Epoxidharze	310
23.8.	Polysiloxane	310
24.	Kohlenhydrate	311
24.1.	Definition, Einteilung und Nomenklatur	311
24.2.	Physikalische Eigenschaften	312
24.3.	Struktur von Monosacchariden	314
24.3.1.	Konfiguration von Monosacchariden	314
24.3.2.	Ringstruktur der Monosaccharide	314
24.4.	Glykoside	316
24.5.	Reaktionen der Monosaccharide	318
24.5.1.	Reduktionsprodukte von Monosacchariden	318
24.5.2.	Oxidationsprodukte von Monosacchariden	319
24.5.3.	Reaktionen der Hydroxylgruppen	320
24.5.4.	Umsetzungen mit Carbonylreagenzien	321
24.5.5.	Reaktionen mit Basen und Säuren	322
24.6.	Oligo- und Polysaccharide	323
24.6.1.	Disaccharide	323
24.6.2.	Polysaccharide	324
24.6.3.	Derivate von Polysacchariden	326
24.6.4.	Zellstoffgewinnung. Lignin	326
25.	Lipide	327
25.1.	Fette	327
25.2.	Wachse	329
25.3.	Phospholipide	329
25.4.	Prostaglandine	330
26.	Isoprenoide	331
26.1.	Terpene	331
26.1.1.	Terpene mit Kopf-Schwanz-Verknüpfung	332
26.1.2.	Verbindungen anderer Stoffklassen mit isoprenoider Seitenkette	333
26.1.3.	Terpene mit Schwanz-Schwanz-Verknüpfung	333
26.2.	Steroide	334
26.2.1.	Struktur und Einteilung	334
26.2.2.	Sterine und D-Vitamine	335
26.2.3.	Gallensäuren	336
26.2.4.	Cardenolide	336
26.2.5.	Steroidhormone	356
27.	Peptide und Proteine	338
27.1.	Definition, Einteilung und Nomenklatur	338
27.2.	Primärstruktur von Proteinen	340
27.2.1.	Strukturaufklärung	340
27.2.2.	Peptidsynthesen	341
27.3.	Raumstruktur von Proteinen	343
27.3.1.	Höhere Ordnungsprinzipien	343
27.3.2.	Sekundärstruktur von Proteinen	344
27.4.	Klassifizierung von Proteinen	345
27.5.	Hormone	346
27.5.1.	Definition, Wirkungsweise und Einteilung	346
27.5.2.	Von Aminosäuren abgeleitete Hormone	346

27.5.3.	Peptid- und Proteohormone.....	347
28.	Nucleinsäuren.....	348
28.1.	Definition und Bausteine.....	348
28.2.	Klassifizierung der Nucleinsäuren.....	349
28.3.	Primärstruktur von Nucleinsäuren.....	351
28.3.1.	Strukturaufklärung.....	351
28.3.2.	Synthese von Nucleosiden und Nucleotiden.....	352
28.3.3.	Synthese von Oligonucleotiden.....	353
28.4.	Höhere Ordnungsprinzipien.....	353
28.5.	Nucleinsäuren als Träger der genetischen Information.....	355
29.	Chemie der Stoffwechselfvorgänge.....	356
29.1.	Biochemisch relevante Reaktionen.....	356
29.2.	Biokatalyse durch Enzyme.....	357
29.3.	Photosynthese.....	360
29.4.	Anaerober Abbau der Kohlenhydrate.....	362
29.5.	Biologische Oxidation.....	363
29.5.1.	Aerober Kohlenhydratabbau. Citronensäurecyclus.....	363
29.5.2.	Atmungskette.....	365
29.6.	Stoffwechsel der Fettsäuren.....	366
29.7.	Biosynthese der Isoprenoide.....	367
29.8.	N-Stoffwechsel von Aminosäuren.....	368
29.9.	Stoffwechsel der Nucleoside und Nucleotide.....	370
29.10.	Biosynthese der Proteine.....	371
	Sach- und Namenverzeichnis.....	375