

Inhaltsverzeichnis

Geleitwort V

Vorwort VII

1	Nucleophile aliphatische Substitution	1
1.1	Mögliche Mechanismen der nucleophilen Substitution	1
1.1.1	Abspaltungs-Additions-Mechanismus S_N1	2
1.1.2	Synchron-Mechanismus S_N2	4
1.1.2.1	Bell-Evans-Polanyi-Prinzip	5
1.1.2.2	Hammond-Postulat	6
1.1.3	Additions-Abspaltungs-Mechanismus	6
1.2	Eigenschaften von Reaktionen nach S_N1	7
1.2.1	Kinetisches Kriterium	7
1.2.2	Eigenschaften von Carbokationen	7
1.2.2.1	Geometrie von Carbokationen	7
1.2.2.2	Stabilität von Carbokationen	9
1.2.2.3	Wagner-Meerwein-Umlagerung	12
1.2.2.4	Lösungsmittelleffekte	13
1.2.3	Einfluss der Abgangsgruppe	13
1.3	Eigenschaften von Reaktionen nach S_N2	14
1.3.1	Stereochemisches Kriterium	14
1.3.1.1	Geometrie des Übergangszustandes	14
1.3.1.2	Walden-Umkehr bei S_N2	15
1.3.2	Die Eigenschaften von Nucleophilen	15
1.3.2.1	Relative Geschwindigkeitskonstanten	16
1.3.2.2	Korrelation mit dem pK _S -Wert bei gleichem Schlüsselatom	16
1.3.2.3	Polarisierbarkeit	16
1.3.2.4	Solvatation	16
1.3.3	Lösungsmittelleffekte	17
1.3.4	S_N1 und S_N2 als Konkurrenzreaktionen	17
1.3.4.1	Brückenkopf-Reaktivität	18
1.4	Weitere Aspekte der nucleophilen Substitution	19
1.4.1	Möglichkeiten der präparativen Anwendung	19
1.4.1.1	Williamsonsche Ethersynthese	19

1.4.1.2	Gabriel-Synthese	20
1.4.1.3	Chemie der wichtigsten Schwefel-Verbindungen	20
1.4.1.4	Halogenierung	21
1.4.1.5	Fluorierung von Alkanen	21
1.4.1.6	Die Reaktivität von Epoxiden	22
1.4.2	Verbesserung der Abgangsgruppe	23
1.4.2.1	Halogenierung von Alkoholen	24
1.4.2.2	Appel-Reaktion	24
1.4.3	Retention der Konfiguration bei S_N – intramolekulare Substitution S_{Ni}	24
1.4.4	Nachbargruppeneffekte	25
1.4.4.1	Peptid-Kupplung nach Kent/Wieland (Native Ligation)	28
1.5	Eliminierung	29
1.5.1	E_1 (monomolekulare Eliminierung)	29
1.5.2	E_2 (bimolekulare Eliminierung)	29
1.5.2.1	Konkurrenz zwischen S_N2 und E_2	30
1.5.3	Carbanionen-Mechanismus E_{1cb}	31
1.5.4	Eliminierung unter Verwendung nicht nucleophiler Basen	31
1.5.5	Hofmann- und Zajcev-Orientierung	31
1.6	Nucleophilie, Elektrophilie und das HSAB-Prinzip	32
1.6.1	Der α -Effekt	35
2	Electrophile aliphatische Substitution	37
2.1	Reversible Protonierung von Methan	37
2.2	Säurekatalysierte Olefin-Isomerisierung	38
2.3	Bromierung von Carbonyl-Verbindungen in α -Position	39
2.4	Haloform-Reaktion	39
2.5	Bromierung von Carbonsäuren in α -Position	40
3	Radikalische aliphatische Substitution	41
3.1	Die Eigenschaften von Radikalen	41
3.1.1	Vergleich von Radikalen mit Carbanionen und Carbokationen	42
3.1.2	Die Stabilität von Radikalen	43
3.2	Mechanismus der Kettenreaktion	45
3.2.1	Thermodynamische Betrachtung	46
3.2.2	Reaktivität und Selektivität	47
3.3	Beispielreaktionen für radikalische aliphatische Substitutionen	49
3.3.1	Chlorierung mit Cl_2	49
3.3.2	Chlorierung mit SO_2Cl_2	49
3.3.3	Chlorierung mit <i>tert</i> -Butylhypochlorit	49
3.3.4	Carbochlorierung nach Kharasch	50
3.3.5	Allylbromierung mit NBS (Wohl-Ziegler-Reaktion)	50
3.3.6	Bromierung mit $Br-CCl_3$	51
3.3.7	Autoxidation mit (Luft-)Sauerstoff	51
3.3.7.1	Cumol-Verfahren (Hock-Prozess)	52

- 3.3.7.2 Etherhydroperoxid-Bildung 53
- 3.3.8 Sosnovsky-Peroxidation 53
- 3.3.9 Hunsdiecker-Carbonsäure-Abbau 53
- 3.3.10 Müller-Photooximierung ($\text{NO} + \text{Cl}_2 + h\nu$) 54
- 3.3.11 Radikaldimerisierung nach Decarboxylierung 54
 - 3.3.11.1 Kolbe-Elektrolyse 54
 - 3.3.11.2 Thiohydroxamatester-Methode 55
- 3.3.12 Übertragung von atomarem Wasserstoff mit Bu_3SnH 55
 - 3.3.12.1 Reduktion von Halogenalkanen 55
 - 3.3.12.2 Barton-Desoxygenierung 55
- 3.3.13 Barton-Reaktion 56
- 3.3.14 Hofmann-Löffler-Freytag-Reaktion 56
- 3.4 Nucleophile und elektrophile Radikale 57
- 3.5 Weitere radikalische Verbindungen 59
 - 3.5.1 Geladene Radikale (Radikal-Ionen) 59
 - 3.5.2 Diradikale 60
 - 3.5.3 Carbene 60
 - 3.5.3.1 Synthese 61
 - 3.5.3.2 Reaktionen 61
 - 3.5.3.3 Carbenoide 62
 - 3.5.4 Nitrene 63
 - 3.5.4.1 Synthese und Reaktionen 63

4 **Aromatizität** 65

- 4.1 Kriterien für aromatischen Charakter 65
- 4.2 Beispielsysteme 66
 - 4.2.1 2π -Systeme ($n = 0$) 66
 - 4.2.2 4π -Systeme ($n = 1$) 67
 - 4.2.3 6π -Systeme ($n = 1$) 68
 - 4.2.4 8π -Systeme ($n = 2$) 69
 - 4.2.5 10π -Systeme ($n = 2$) 69
 - 4.2.6 14π -Systeme ($n = 3$) 71
 - 4.2.7 18π -Systeme ($n = 4$) 71
 - 4.2.8 Homoaromatizität 72
 - 4.2.9 Andere aromatische Systeme 72
- 4.3 Resonanzenergie und aromatische Stabilisierung 73

5 **Elektrophile aromatische Substitution** 75

- 5.1 Additions-Eliminierungs-Mechanismus 75
- 5.2 Reaktionen mit elektrophilen Heteroatomen 77
 - 5.2.1 Reaktionen mit elektrophilem Stickstoff 77
 - 5.2.1.1 Nitrierung 77
 - 5.2.1.2 Nitrosierung 77
 - 5.2.1.3 Azokupplung 78
 - 5.2.2 Reaktionen mit elektrophilem Schwefel 79

5.2.2.1	Sulfonierung	79
5.2.2.2	Sulfonylierung	79
5.2.3	Reaktionen mit elektrophilem Sauerstoff (Hydroxylierung)	79
5.2.4	Halogenierung	80
5.2.4.1	Bromierung	80
5.2.4.2	Chlorierung	80
5.2.4.3	Fluorierung	80
5.2.4.4	Iodierung	80
5.3	Reaktionen mit elektrophilem Kohlenstoff	81
5.3.1	Friedel-Crafts-Alkylierung	81
5.3.2	Friedel-Crafts-Acylierung	82
5.3.3	Synthese aromatischer Aldehyde	83
5.3.3.1	Gattermann-Koch-Reaktion	83
5.3.3.2	Gattermann-Reaktion	83
5.3.3.3	Vilsmeier-Synthese	83
5.3.4	Sonstige Reaktionen	84
5.3.4.1	Reimer-Tiemann-Reaktion	84
5.3.4.2	Kolbe-Schmitt-Synthese	84
5.3.4.3	Hydroxymethylierung	85
5.3.4.4	Chlormethylierung nach Blanc	85
5.4	Einfluss des Erstsубstituenten auf die Zweitsubstitution	86
5.5	Elektrophile aromatische Substitution an anderen aromatischen Systemen	88
5.5.1	Aromaten-Übergangsmetall-Komplexe	88
5.5.2	Pyridin	88
5.5.3	Pyrrol, Furan, Thiophen	89
5.5.4	Mehrkernige Aromaten	89
6	Nucleophile aromatische Substitution	91
6.1	Additions-Eliminierungs-Mechanismus	91
6.1.1	Bucherer-Reaktion	92
6.1.2	Pyridin	92
6.1.3	Pyrimidin	93
6.1.4	Fünfringheteroaromaten (Pyrrol, Furan, Thiophen)	93
6.2	Chemie der Arine	93
6.2.1	Synthese der Arine	94
6.2.1.1	Metall-organische Reaktionen (klassisch)	94
6.2.1.2	Modernere Methoden	94
6.2.1.3	Diazonium-Salze als Ausgangsmaterialien für Arine	94
6.2.2	Belege für die Existenz der Arine	94
6.2.3	Reaktionen der Arine	99
6.2.3.1	Addition von Nucleophilen	99
6.2.3.2	Fünfringcycloaddition	99
6.3	Nucleophile Addition an Phenyl-Kationen	99
6.3.1	Phenol-Verkochung	99
6.3.2	Balz-Schiemann-Reaktion	100

7	Radikalische aromatische Substitution	101
7.1	Beispielreaktionen	101
7.1.1	Reaktionen von Heteroaromaten	101
7.1.1.1	Formylierung/Acylierung	101
7.1.2	Carboxylierung (Minisci-Reaktion)	102
7.1.3	Phenol-Kupplung	102
7.1.3.1	Biosynthese von Lignin	104
7.2	Radikalreaktionen der Diazonium-Verbindungen	104
7.2.1	Sandmeyer-Reaktion	104
7.2.1.1	Reaktionen mit Iodid bzw. Isothiocyanat	104
7.2.2	Meerwein-Arylierung	105
7.2.3	Reduktive Dediazotierung	105
7.2.4	Gomberg-Bachmann-Arylierung	106
8	Pericyclische-, Ringschluss- und Umlagerungsreaktionen	107
8.1	Pericyclische Reaktionen	107
8.1.1	Klassifizierung pericyclischer Reaktionen mithilfe der FMO-Theorie	107
8.1.2	Klassifizierung pericyclischer Reaktionen nach aromatischen und antiaromatischen Übergangszuständen	110
8.1.3	Pericyclische Reaktionsklassen	111
8.1.3.1	Cycloadditionen	111
8.1.3.2	Diels-Alder-Reaktion	111
8.1.3.3	1,3-dipolare Cycloadditionen (Huisgen-Reaktionen)	117
8.1.3.4	Cheletrope Reaktionen	121
8.1.3.5	Electrocyclische Reaktionen	121
8.1.3.6	Sigmatrope Umlagerungen	123
8.1.4	Pericyclische Prozesse in der Natur	127
8.1.4.1	Reaktionen von Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$)	128
8.1.4.2	1,2-Addition	128
8.1.4.3	1,3-Addition (En-Reaktion)	129
8.1.5	Sekundäre stereochemische Effekte	129
8.2	Ringe	130
8.2.1	Die Konformere des Butans	130
8.2.2	Allyl-Spannung	131
8.2.3	Spannung in cyclischen Systemen	133
8.2.4	Die Geometrien von Cyclopropan, -butan, -pentan und -hexan	135
8.2.5	Die energetische Situation der Konformere des Cyclohexans	136
8.2.6	Fullerene/Nanotubes	138
8.2.7	Ansa/Henkelverbindungen	139
8.3	Ringschlussreaktionen	139
8.3.1	Generelle Betrachtungen	139
8.3.1.1	Gem-Dialkyleffekt/Thorpe-Ingold-Effekt	140
8.3.2	Verdünnungsverfahren nach Ruggli-Ziegler	141
8.3.3	Templatcyclisierung	141

- 8.3.3.1 Imprinting 142
 - 8.3.3.2 Calixarene 142
 - 8.3.4 Dieckmann-Kondensation 142
 - 8.3.5 Ziegler-Dinitril-Cyclisierung (Thorpe-Reaktion) 143
 - 8.3.6 Baldwin-Regeln 143
 - 8.4 Umlagerungsreaktionen 144
 - 8.4.1 Generelle Betrachtungen 144
 - 8.4.2 Ausgewählte 1,2-Verschiebungen 144
 - 8.4.2.1 Stevens-Umlagerung 144
 - 8.4.2.2 Inverse Stevens-Umlagerung 145
 - 8.4.2.3 Sommelet-Hauser-Umlagerung 145
 - 8.4.2.4 Meisenheimer-Umlagerung 146
 - 8.4.2.5 Wittig-Umlagerung 146
 - 8.4.2.6 Grovenstein-Zimmermann-Umlagerung 146
 - 8.4.3 3,3-Umlagerungen 146
 - 8.4.4 Sextettumlagerungen 147
 - 8.4.4.1 Beckmann-Umlagerung 147
 - 8.4.4.2 Criegee-Umlagerung 147
 - 8.4.4.3 Curtius-Abbau 148
 - 8.4.4.4 Hofmann-Abbau 149
 - 8.4.4.5 Lossen-Abbau 149
 - 8.4.4.6 Neber-Umlagerung 149
 - 8.4.4.7 Eschenmoser-Tanabe-Fragmentierung 149
 - 8.4.4.8 Nichtklassische Kationen 150
 - 8.4.4.9 Propargyl-Allenyl-Umlagerung 151
 - 8.4.4.10 Favorskii-Umlagerung 152
 - 8.4.4.11 Benzilsäure-Umlagerung 153
 - 8.4.4.12 Tiffenau-Demjanov-Reaktion 153
 - 8.4.4.13 Pummerer-Umlagerung 153
 - 8.4.4.14 Pinakol-Umlagerung 154
 - 8.4.4.15 Jacobsen-Umlagerung 154
- 9 Oxidation 155**
- 9.1 Oxidationsarten 155
 - 9.2 Oxidation von Kohlenwasserstoffen 157
 - 9.2.1 Oxidation von Alkanen 157
 - 9.2.1.1 Oxidation mit CrO_3 oder KMnO_4 158
 - 9.2.1.2 Oxidation mit Selendioxid 158
 - 9.2.2 Sauermilch-Oxidation 158
 - 9.2.2.1 Dehydrierung und Cyclodehydrierung 159
 - 9.2.2.2 Dehydrierung mit Selen 159
 - 9.2.3 Oxidation von Alkenen und Alkinen 159
 - 9.2.3.1 OsO_4 -Oxidation (*syn*-Hydroxylierung) 159
 - 9.2.3.2 Oxidation mit $\text{CrO}_3/\text{KMnO}_4$ 160
 - 9.2.3.3 Dehydrierung mit Chloranil 160

- 9.2.3.4 Selendioxid 160
- 9.2.4 Oxypalladierung mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 161
- 9.2.4.1 Wacker-Verfahren (Acetaldehyd-Synthese) 161
- 9.2.4.2 Oxidation von Alkinen mit RuO_4 161
- 9.2.5 Oxidation aromatischer Verbindungen 161
- 9.2.5.1 Kröhnke-Reaktion 162
- 9.2.5.2 Ozonolyse 162
- 9.2.5.3 Sauerstoff-Oxidation 162
- 9.3 Oxidation von Carbonylen und Alkoholen 163
- 9.3.1 Oxidation von Alkoholen 163
- 9.3.1.1 Oxidation zu Carbonsäuren 163
- 9.3.1.2 Oxidation zu Carbonyl-Verbindungen 163
- 9.3.1.3 Pyridiniumchlorochromat (PCC), Jones Reagens 164
- 9.3.1.4 Dess-Martin-Oxidation 164
- 9.3.1.5 Swern-Oxidation 164
- 9.3.1.6 Pfitzner-Moffat-Oxidation 165
- 9.3.1.7 MnO_2 in Aceton 165
- 9.3.1.8 Oxidation von Glykolen 165
- 9.3.1.9 Spaltung nach Criegee mit Bleitetraacetat 165
- 9.3.1.10 Spaltung nach Malaprade 166
- 9.3.1.11 Lemieux-Oxidation 166
- 9.3.1.12 TPAP-Oxidation nach Ley, TEMPO-Oxidation 166
- 9.3.1.13 Oxidation mit Fentons Reagens 167
- 9.3.2 Oxidation von Aldehyden 167
- 9.3.2.1 Selektive Oxidationsmittel in der Kohlenhydratchemie (Oxidation von Aldosen) 167
- 9.3.2.2 Fehlingsche Lösung 167
- 9.3.2.3 Tollenssche Lösung (Silberspiegel-Methode) 167
- 9.3.3 Oxidation von Ketonen 167
- 9.3.3.1 Synthese von 1,2-Dicarbonyl-Verbindungen 167
- 9.3.3.2 SeO_2 in Dioxan 168
- 9.3.3.3 Baeyer-Villiger-Oxidation 168
- 9.3.3.4 Willgerodt-Kindler-Reaktion 168
- 9.3.4 Oxidation von Carbonsäuren 169
- 9.3.4.1 Criegee-Spaltung mit Bleitetraacetat 169
- 9.3.4.2 Oxidation von Ethern 169
- 9.4 Oxidation von Aminen 170
- 9.4.1 Oxidation von aliphatischen Aminen 170
- 9.4.2 Oxidation primärer aromatischer Amine 170
- 9.5 Oxidation von Schwefelverbindungen 171
- 9.5.1 Oxidation von Sulfiden 171
- 9.5.2 Oxidation von Thioethern 172
- 9.6 Oxidation von Silicium-Verbindungen 172

10	Reduktion	173
10.1	Reduktionsmittel	173
10.2	Reduktion von Kohlenwasserstoffen	173
10.2.1	Reduktion von Alkenen	173
10.2.1.1	Katalytische Hydrierung	173
10.2.1.2	Nebenreaktionen	174
10.2.1.3	Reduktion einfacher Alkene	174
10.2.1.4	Diimin-Reduktion	175
10.2.2	Reduktion α,β -ungesättigter Verbindungen	175
10.2.2.1	Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid	175
10.2.3	Reduktion von Dienen	176
10.2.4	Reduktion von Alkinen	176
10.2.4.1	Reduktion zu <i>cis</i> -Alkenen	176
10.2.4.2	Reduktion zu <i>trans</i> -Alkenen	176
10.2.5	Reduktion von aromatischen Kohlenwasserstoffen	176
10.2.5.1	Birch-Reduktion	176
10.2.5.2	Reduktion zu Cycloalkanen	178
10.2.5.3	Reduktion von Heterocyclen	178
10.3	Reduktion von Halogen-Verbindungen	178
10.3.1	Hydrogenolyse	178
10.3.2	Reduktion mit LiAlH_4	179
10.4	Reduktion von Alkoholen und Carbonyl-Verbindungen	179
10.4.1	Reduktion von Alkoholen	179
10.4.1.1	Hydrogenolyse von Benzyl-O-Bindungen	179
10.4.1.2	Barton-Desoxygenierung	180
10.4.2	Reduktion von Epoxiden	180
10.4.3	Reduktion von Aldehyden und Ketonen	180
10.4.3.1	Reduktion zu Alkoholen	180
10.4.3.2	McMurry-Reaktion	181
10.4.3.3	Reduktion mit Metallhydriden	181
10.4.3.4	Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion	181
10.4.3.5	Reduktion zu Kohlenwasserstoffen	182
10.4.3.6	Reduktion zu Aminen	183
10.4.4	Reduktion von Carbonsäuren und ihren Derivaten	184
10.4.4.1	Reduktion zu Alkoholen	184
10.4.4.2	Reduktion von Nitrilen	185
10.5	Reduktion von Stickstoff-Verbindungen	186
10.5.1	Reduktion aliphatischer Nitro-Verbindungen zu Aminen	186
10.5.2	Reduktion aromatischer Nitro-Verbindungen	186
10.5.2.1	Mechanismus im sauren Milieu	186
10.5.2.2	Mechanismus im alkalischen Milieu	187
10.5.2.3	Phenylhydrazin-Synthese nach Fischer	187
10.5.2.4	Reduktion von Aziden	187
10.6	Reduktion von Schwefel-Verbindungen	188
10.7	Übersicht zur Reduktion	189

11	Alkene und Alkine	191
11.1	Natur der Doppelbindung	191
11.2	Synthese von Alkenen	192
11.2.1	<i>syn</i> -Eliminierungen	192
11.2.1.1	Cope-Eliminierung	193
11.2.1.2	Methylxanthogenat-Pyrolyse (Tschugaeff-Reaktion)	193
11.2.1.3	Carbonsäureester-Pyrolyse	193
11.2.2	Hofmann-Eliminierung	193
11.2.3	Reduktion von Alkinen	194
11.2.4	Fragmentierung	194
11.2.4.1	Grob-Fragmentierung	194
11.2.4.2	Enthalogenierung	195
11.2.5	Shapiro-Reaktion	195
11.2.6	Corey-Winter-Reaktion	196
11.2.7	Ramberg-Bäklund-Reaktion	196
11.2.8	Zweifache Extrusion	197
11.3	Reaktionen der Alkene	197
11.3.1	<i>cis-trans</i> -Isomerisierung	197
11.3.1.1	Chemische Isomerisierung	198
11.3.2	Ionische Additionen	198
11.3.2.1	HX-Addition	198
11.3.2.2	Brom-Addition	199
11.3.2.3	Iod-Lactonisierung	199
11.3.2.4	Prins-Reaktion	199
11.3.2.5	Pivalinsäure-Synthese nach Koch	200
11.3.3	Hydroborierung	200
11.3.4	Reaktion mit Nucleophilen	201
11.3.5	Radikalreaktionen	201
11.3.5.1	Radikalische Addition (<i>anti</i> -Markovnikov)	202
11.3.5.2	Autoxidation	202
11.3.6	Diene	202
11.3.6.1	Besonderheiten von konjugierten Dienen	202
11.4	Alkine	203
11.4.1	Physikalische Besonderheiten	203
11.4.2	Synthese der Alkine	204
11.4.2.1	Technisch historische Synthese	204
11.4.2.2	Technisch moderne Synthese (unvollständige Methan-Verbrennung)	204
11.4.2.3	Doppelte Dehydrohalogenierung	204
11.4.2.4	Debromierung mit Zink	204
11.4.2.5	Alkine aus Hydrazonen	204
11.4.2.6	Corey-Fuchs-Synthese	205
11.4.2.7	Kreuzkupplungsreaktionen	205
11.4.3	Reaktionen der Alkine	206
11.4.3.1	Reaktion als Säure	206

- 11.4.3.2 Reaktion als Nucleophil 206
- 11.4.3.3 Kupplung zweier Alkine 206
- 11.4.3.4 Reppe-Synthesen 207
- 11.5 Synthetische Polymere (Kunststoffe) 208
- 11.5.1 Beispiele für Polymerisationen von Alkenen 209
- 11.5.1.1 Radikalische Polymerisation 209
- 11.5.1.2 Anionische Polymerisation 209
- 11.5.1.3 Kationische Polymerisation 210
- 11.5.1.4 Ziegler-Natta-Polymerisation 210
- 11.5.2 Taktizität 211
- 11.5.3 Polymeranaloge Umsetzungen 212

12 Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate 213

- 12.1 Carbonsäuren 213
- 12.1.1 Synthese 213
- 12.1.2 Acidität 213
- 12.1.2.1 Acidität von Dicarbonsäuren 214
- 12.1.3 α -Acidität 215
- 12.2 Carbonsäure-Derivate 215
- 12.2.1 Reaktionsmechanismen für den Angriff von Nucleophilen 216
- 12.2.1.1 Additions-Eliminierungs-Mechanismus 216
- 12.2.1.2 Eliminierungs-Additions-Mechanismus 216
- 12.2.2 Reaktivität 218
- 12.2.3 Carbonsäurehalogenide 219
- 12.2.3.1 Synthese 219
- 12.2.3.2 Reaktionen 219
- 12.2.4 Carbonsäureanhydride 220
- 12.2.5 Carbonsäureester 220
- 12.2.5.1 Synthese 220
- 12.2.5.2 Reaktionen 222
- 12.2.6 Carbonsäureamide 224
- 12.2.6.1 Synthese von Carbonsäureamiden 224
- 12.2.6.2 Reaktionen von Carbonsäureamiden 227
- 12.2.7 Nitrile 227
- 12.2.8 Ketene 229
- 12.2.8.1 Synthese von Ketenen 229
- 12.2.8.2 Reaktionen von Ketenen 229
- 12.2.9 Kohlensäure-Derivate 230
- 12.2.9.1 Isocyanate und Isothiocyanate 230
- 12.2.9.2 Harnstoffe und Thioharnstoffe 230
- 12.2.9.3 Urethane 231
- 12.3 Decarboxylierungen 231
- 12.4 Phosphorsäuren 232
- 12.4.1 Synthese von Phosphorsäureestern 232
- 12.4.1.1 Phosphorsäuremonoester 232

- 12.4.1.2 Phosphorsäurediester 233
- 12.4.1.3 Phosphorsäuretriestere 233
- 12.4.2 Hydrolyse von Phosphorsäureestern 233
- 12.4.2.1 Neutrales oder saures Medium 234
- 12.4.2.2 Alkalisches Medium 234
- 12.4.3 Michaelis-Arbuzov-Reaktion 235
- 12.4.4 Pseudorotation 236
- 12.4.5 Stereochemie der Substitution am Phosphor 237

- 13 Aldehyde und Ketone 239**
- 13.1 Synthesemethoden 239
- 13.1.1 Synthese über Organometalle 239
- 13.1.1.1 Reaktion von Carbonsäure-Lithiumsalzen mit Lithium-organischen Verbindungen 239
- 13.1.1.2 Reaktionen von Grignard-Verbindungen mit Nitrilen 240
- 13.1.1.3 Reaktionen von Grignard-Verbindungen mit Orthoestern 240
- 13.1.1.4 Weinreb-Amide 240
- 13.1.2 Nef-Reaktion 241
- 13.2 Bindungszustand und Reaktivität 242
- 13.2.1 Basizität des Carbonyl-Sauerstoffs in ausgewählten Verbindungen 242
- 13.3 Keto-Enol-Tautomerie 243
- 13.3.1 Energetische Betrachtungen 244
- 13.3.1.1 Phosphoenolpyruvat 245
- 13.3.2 Enolat-Ionen 246
- 13.3.2.1 Regio- und Stereoselektivität 246
- 13.3.2.2 Weitere Methoden zur Enolat-Synthese 249
- 13.4 Reaktionen der Aldehyde und Ketone 249
- 13.4.1 Additionsreaktionen 250
- 13.4.2 Addition von Stickstoff-Basen 251
- 13.4.3 Synthese von Enaminen 252
- 13.4.4 Hydrid-Übertragung 253
- 13.4.4.1 Cannizzaro-Reaktion 253
- 13.4.4.2 Tischtschenko-Reaktion 254
- 13.4.5 Passerini-Reaktion/Ugi-Reaktion 254

- 14 C-C-Verknüpfungen mit Carbonyl-Verbindungen 257**
- 14.1 Angriff an einer Carbonyl-Doppelbindung 257
- 14.2 Aldol-Reaktion 259
- 14.2.1 Aldehyde 259
- 14.2.2 Ketone 260
- 14.2.3 Gezielte Aldol-Reaktion 261
- 14.2.4 Mukaiyama-Reaktion 261
- 14.2.5 Gerichtete Aldol-Reaktionen mit Enolaten 262
- 14.2.6 Reaktionen von Allylboranen mit Carbonylen 264

14.2.7	Claisen-Kondensation	265
14.3	Reaktionen mit einer nicht enolisierbaren Carbonyl-Komponente	266
14.3.1	Claisen-Schmidt-Kondensation	266
14.3.2	Ameisensäureester-Kondensation	267
14.3.3	Tollens-Reaktion	267
14.3.4	Perkin-Reaktion	268
14.3.5	Erlenmeyer-Synthese (Azlacton-Synthese)	268
14.4	Knoevenagel-Reaktion	269
14.5	Sonstige Reaktionen	271
14.5.1	Reformatsky-Reaktion	271
14.5.2	Darzens-Glycidester-Reaktion	272
14.5.3	Wittig-Reaktion	272
14.5.4	Horner-Emmons-Reaktion	273
14.5.5	Weitere Varianten	274
14.5.6	Julia- und verwandte Olefinierungen aus Sulfonen	274
14.5.7	Reaktion mit Schwefel-Yliden	275
14.6	Sonstige C–C-Verknüpfung mit C–H-aciden Verbindungen	276
14.6.1	Cyclopentadien	277
14.6.2	Ethinylierung	277
14.6.3	Nitroalkane (Henry-Reaktion)	277
14.6.4	Aktivierte Methyl-Seitengruppen aromatischer Verbindungen	277
14.6.5	Nitrile	278
14.6.6	Aldimine	278
14.7	Chemie der Diazoalkane	279
14.7.1	Synthese der Diazoalkane	279
14.7.1.1	Synthese von Diazomethan im Labor	279
14.7.1.2	Methode nach Staudinger	280
14.7.1.3	Bamford-Stevens-Reaktion	280
14.7.1.4	Oxidation von Hydrazonen	281
14.7.1.5	Diazogruppen-Übertragung auf aktivierte Methyl-Verbindungen	281
14.7.2	Reaktionen der Diazoalkane als Kohlenstoff-Nucleophile	281
14.7.2.1	Veresterung von Carbonsäuren, Veretherung von Phenolen	281
14.7.2.2	Wolff-Umlagerung	281
14.7.2.3	Homologisierung von Ketonen	282
14.7.2.4	Cyclopropanierung von Alkenen und Alkinen	282
14.8	Umpolung	283
14.8.1	Umpolung von Aldehyden und Ketonen	283
14.8.1.1	Corey-Seebach-Reaktion	283
14.8.1.2	Benzoin- und Stetter-Reaktion	284
14.8.1.3	Umsetzung von Aldehyden mit Trimethylsilylcyaniid	285
14.8.1.4	Umsetzung von Aldehyden mit N-Alkylthiazolium-Salzen	285
14.8.2	α -Alkylierung von Aminen	287
14.8.2.1	α -Alkylierung sekundärer Amine (Seebach-Enders-Nitrosamin-Methode)	287

- 14.8.2.2 Isonitril-Methode nach Schöllkopf 287
- 14.8.2.3 TosMIC 287

- 15 C–C-Verknüpfungen mit Enolaten 289**
- 15.1 Reaktionen der Enolate 289
- 15.1.1 Acylierungen 290
- 15.1.2 O-Alkylierung 291
- 15.2 Michael-Systeme 292
- 15.2.1 Reaktivität 292
- 15.2.2 Michael-Addition mit Nucleophilen 292
- 15.2.3 Robinson-Anellierung 293
- 15.2.4 Deprotonierung von Michael-Systemen 294
- 15.2.5 Baylis-Hillman-Reaktion bzw. Morita-Baylis-Hillman-Reaktion 294
- 15.3 Sonstige Reaktionen 295
- 15.3.1 Reaktionen von Enaminen 295
- 15.3.1.1 Mannich-Reaktion (Aminomethylierung) 296
- 15.3.1.2 Petasis-Reaktion 297
- 15.3.1.3 Azaenolate 297
- 15.3.1.4 Alkylierungen von Carbonsäuren 298

- 16 Metall-organische Verbindungen und Metalle in der organischen Synthese 299**
- 16.1 Einteilung nach der Reaktivität 299
- 16.1.1 Aliphatische Ether-Spaltung 299
- 16.1.2 Carboxylierung 300
- 16.1.3 Hydrolyse 300
- 16.1.4 Einfluss des Lösungsmittels 300
- 16.1.5 Einfluss des Kohlenstoff-Gerüsts 300
- 16.2 Synthese von Metall-organischen Verbindungen 301
- 16.2.1 Reaktion des Metalls mit Halogeniden 301
- 16.2.2 Transmetallierung 301
- 16.2.3 Addition an Mehrfachbindungen 301
- 16.3 Metalle in der organischen Synthese 302
- 16.3.1 Natrium, Kalium 302
- 16.3.1.1 Wurtz-Reaktion 302
- 16.3.2 Lithium, Magnesium 303
- 16.3.3 Bor 305
- 16.3.4 Aluminium 306
- 16.3.5 Silicium 306
- 16.3.5.1 Vinylsilane 307
- 16.3.5.2 Epoxysilane 308
- 16.3.5.3 Allylsilane 310
- 16.3.5.4 Silylenolether 311
- 16.3.5.5 Silylether 313
- 16.3.6 Zinn 313

- 16.3.7 Zirkonium 314
- 16.3.8 Titan 314
- 16.3.9 Chrom 315
- 16.3.9.1 Nozaki-Hiyama-Reaktion 315
- 16.3.9.2 Fischer-Carben-Komplexe und Dötz-Reaktion 315
- 16.3.10 Ruthenium 316
- 16.3.10.1 Alken-Metathese 316
- 16.3.10.2 Grubbs-Katalysatoren 317
- 16.3.11 Osmium 317
- 16.3.12 Cobalt 318
- 16.3.12.1 Pauson-Khand-Reaktion 318
- 16.3.12.2 Oxosynthese 318
- 16.3.13 Rhodium 319
- 16.3.13.1 Monsanto-Essigsäure-Verfahren 319
- 16.3.14 Nickel 319
- 16.3.14.1 Cyclisierungen nach Wilke und Reppe 319
- 16.3.14.2 Kumada-Kupplung 319
- 16.3.15 Palladium 320
- 16.3.15.1 Heck-Reaktion 320
- 16.3.15.2 Suzuki-Kupplung 321
- 16.3.15.3 Stille-Kupplung 321
- 16.3.15.4 Sonogashira-Kupplung 322
- 16.3.15.5 Hartwig-Buchwald-Reaktion 322
- 16.3.15.6 Alkylierung von Allyl-Palladium-Komplexen nach Tsuji-Trost 322
- 16.3.16 Kupfer 322
- 16.3.16.1 Ullmann-Kupplungen 322
- 16.3.16.2 Cuprate 323
- 16.3.16.3 Addition an Michael-Systeme 324
- 16.3.16.4 Reaktion mit Halogeniden 324
- 16.3.17 Zink 324
- 16.3.18 Quecksilber 325
- 16.3.19 Samarium 325
- 16.3.20 Cer 325

- 17 Heterocyclen 327**
- 17.1 Definition/Nomenklatur 327
- 17.1.1 Hantzsch-Widman-Nomenklatursystem 327
- 17.2 Gesättigte Heterocyclen 328
- 17.2.1 Dreiringe 328
- 17.2.1.1 Epoxide 328
- 17.2.1.2 Dioxirane 329
- 17.2.1.3 Aziridine 329
- 17.2.1.4 Diazirine/Diaziridine 330
- 17.2.1.5 Thiirane 330
- 17.2.2 Vierringe 331

- 17.2.2.1 Paterno-Büchi-Reaktion 331
- 17.2.2.2 Naturstoffe mit Vierringen 331
- 17.2.3 Fünfringe 332
- 17.2.4 Sechsringe 332
- 17.3 Ungesättigte Heterocyclen 335
- 17.3.1 Fünfringverbindungen mit einem Heteroatom 335
- 17.3.1.1 Reaktionen 335
- 17.3.1.2 Synthesen 336
- 17.3.1.3 Naturstoffe mit Pyrrol-Einheiten 338
- 17.3.2 Kondensierte Fünfring-Heterocyclen 339
- 17.3.2.1 Reaktionen 340
- 17.3.2.2 Fischersche Indol-Synthese 340
- 17.3.3 Azole 341
- 17.3.4 Pyridin 342
- 17.3.4.1 Synthesen 342
- 17.3.4.2 Reaktionen 343
- 17.3.5 Chinolin/Isochinolin 344
- 17.3.5.1 Reaktionen 344
- 17.3.5.2 Synthesen 345
- 17.3.6 Sechsring-Heterocyclen mit Sauerstoff 346
- 17.3.7 Diazine 347
- 17.3.7.1 Reaktionen 347
- 17.3.7.2 Synthesen 347
- 17.3.7.3 Traube-Synthese von Harnsäure 348
- 17.3.8 Siebenring-Heterocyclen 349
- 17.4 Ionische Flüssigkeiten und *N*-heterocyclische Carbene 349
- 17.4.1 Ionische Flüssigkeiten 349
- 17.4.2 *N*-heterocyclische Carbene 350

- 18 Schutzgruppen 351**
- 18.1 Carbonyl-Verbindungen 352
- 18.2 Alkohole 352
- 18.2.1 Dmt 352
- 18.2.2 THP, MEM, MOM, BOM 353
- 18.2.3 Silyl-Verbindungen 353
- 18.2.4 Alloc/Aoc 353
- 18.2.5 Benzylether, PMB 354
- 18.3 Amine 354
- 18.3.1 Cbz (Cbo/Z) 354
- 18.3.2 Fmoc 355
- 18.3.3 Nvoc 355
- 18.3.4 Boc 356
- 18.4 Alkene und Alkine 356
- 18.5 Orthogonalität von Schutzgruppen 357

- 19 Farbstoffe und Photochemie 361**
- 19.1 Jablonski-Schema 361
 - 19.2 Farbstoffe 363
 - 19.2.1 Cyanin-Farbstoffe 363
 - 19.2.2 Azofarbstoffe 364
 - 19.2.3 Triphenylmethan-Farbstoffe 364
 - 19.2.4 Chinoide Farbstoffe 365
 - 19.2.5 Indigo-Farbstoffe 365
 - 19.2.6 Phthalocyanin-Farbstoffe 366
 - 19.2.7 Acridin-Farbstoffe 366
 - 19.2.8 Anthocyane (Flavylum-Farbstoffe) 366
 - 19.2.9 Phenazine, Phenoxazine, Phenothiazine 367
 - 19.2.10 Solvatochromie 367
 - 19.3 Fluoreszenz 368
 - 19.3.1 Fluoreszenz-Resonanz-Energie-Transfer (FRET) 369
 - 19.3.2 Laserfarbstoffe 369
 - 19.3.3 Chemolumineszenz 369
 - 19.4 Organische Leuchtdioden (OLED) 370
 - 19.5 Organische Solarzellen 370
 - 19.6 Photochemie 371
 - 19.6.1 Wasserstoffatom-Abstraktion 372
 - 19.6.2 Photodimerisierung 373
 - 19.6.3 Photosensibilisierung 373
 - 19.7 Ausgewählte Photoreaktionen 374
 - 19.7.1 Di- π -Methan-Umlagerung 374
 - 19.7.2 Vinylcyclopropan-Umlagerung 374
 - 19.7.3 Photochemische und thermische Isomerisierung 375
- 20 Katalyse 377**
- 20.1 Säure-Base-Katalyse 377
 - 20.2 Autokatalyse 379
 - 20.2.1 Selbstreplizierende Systeme nach von Kiedrowski 379
 - 20.3 Kovalente Katalyse 381
 - 20.4 Elektrostatische Katalyse 383
 - 20.5 Phasentransferkatalyse 384
 - 20.5.1 Kronenether und Kryptate 385
 - 20.6 Enzymkatalyse/Heterogene Katalyse an Oberflächen 385
 - 20.6.1 Katalytische Triade 386
 - 20.7 Haptene 388
- 21 Chiralität und asymmetrische Synthesen 391**
- 21.1 Isomerie – eine Übersicht 391
 - 21.1.1 Konstitutionsisomere (Strukturisomere) 391
 - 21.1.2 Tautomere 392
 - 21.1.3 Valenzisomere 392

- 21.1.4 Regioisomere 393
- 21.1.5 Konformationsisomere 393
- 21.2 Stereoisomerie und Chiralität 394
- 21.2.1 Konfigurationsisomere (Stereoisomere) 395
- 21.2.1.1 Enantiomere 395
- 21.2.1.2 Diastereomere 396
- 21.2.2 Das Cahn-Ingold-Prelog-System (CIP-System) 398
- 21.2.3 Fischer-Projektion 401
- 21.2.4 Der Begriff der Topie 402
- 21.2.5 Cram'sche Regel 403
- 21.3 Racematspaltung 404
- 21.3.1 Racematspaltung mit Rückführung 405
- 21.3.2 Meso-Trick 405
- 21.4 Chiral-Pool-Synthesen 405
- 21.5 Asymmetrische Beispielsynthesen 407
- 21.5.1 Grundsätzliche Überlegungen 407
- 21.5.2 Enzymreaktionen 411
- 21.5.3 Asymmetrische Hydrierungen 416
- 21.5.4 Asymmetrische Reduktionen von Carbonylgruppen 416
- 21.5.5 Alkylierungen von Ketonen nach Seebach 417
- 21.5.6 Aldol-Reaktion nach Shibasaki und Carreira 418
- 21.5.7 Sharpless-Epoxidierung 419
- 21.5.8 Jacobsen-Epoxidierung 419
- 21.5.9 Shi-Epoxidierung 420
- 21.5.10 Julia-Colonna-Epoxidierung 420
- 21.5.11 Aggarwal-Epoxidierung 420
- 21.5.12 Chiralitätstransfer durch Umlagerungen von Epoxiden 421
- 21.5.13 C₂-Trick 421
- 21.5.14 Sharpless-Dihydroxylierung (SAD) und Aminohydroxylierung (SAA) 422
- 21.5.15 RAMP/SAMP 423
- 21.5.16 Schöllkopf-Synthese 423
- 21.5.17 Selbstregenerierung von Stereozentren nach Seebach 424
- 21.5.18 Evans-Methode 427
- 21.5.19 Eder-Sauer-Wiechert-Hajos-Parrish-Reaktion 428
- 21.5.20 Asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen 430
- 21.5.21 Doppelte Stereodifferenzierung 431
- 21.5.22 Chiralitätstransfer 432
- 21.5.23 Chiralitätsverstärkung 433
- 22 Supramolekulare Chemie 439**
- 22.1 Wirt-Gast-Beziehungen 439
- 22.1.1 Kronenether und Kryptate 439
- 22.1.2 Molekulare Erkennung 440
- 22.2 Künstliche Enzyme 444

- 22.3 Self-Assembly 446
 - 22.3.1 Dendrimere 446
 - 22.3.1.1 Nanotechnologie 447

- 23 Naturstoffklassen 449**
 - 23.1 Kohlenhydrate 450
 - 23.1.1 Stereochemie der Pentosen und Hexosen 450
 - 23.1.2 Der anomere Effekt 454
 - 23.1.2.1 Verallgemeinerter anomerer Effekt 455
 - 23.1.3 Glykosylierung 457
 - 23.1.3.1 Schutzgruppenstrategie 457
 - 23.1.3.2 Fischer-Glykosylierung 458
 - 23.1.3.3 Helferich-Glykosylierung 458
 - 23.1.3.4 Koenigs-Knorr-Glykosylierung 459
 - 23.1.3.5 Trichloracetimidat-Methode nach Schmidt 459
 - 23.1.4 Reduktion von Kohlenhydraten 460
 - 23.1.5 Vitamin C-Synthese 460
 - 23.1.6 Lobry-de-Bruyn-van-Ekenstein-Umlagerung 462
 - 23.1.6.1 Formose-Reaktion 462
 - 23.1.7 Di- und Polysaccharide 464
 - 23.2 Nucleinsäuren 466
 - 23.2.1 A- und B-DNA 467
 - 23.2.1.1 Schmelztemperatur 469
 - 23.2.2 *Antisense*-Oligonucleotide 469
 - 23.2.2.1 Desaminierung von Cytidin/Methylierung von Guanosin 471
 - 23.2.2.2 Bisulfit-Reaktion 472
 - 23.2.3 DNA-Synthese 473
 - 23.2.4 Festphasensynthese 475
 - 23.2.5 Kombinatorische Chemie 476
 - 23.2.5.1 Das Split-Mix-Verfahren 477
 - 23.2.5.2 Dekonvolution 480
 - 23.2.5.3 Rationales oder irrationales Design? 481
 - 23.3 Peptide und Proteine 482
 - 23.3.1 Struktur und pK_s -Werte der proteinogenen Aminosäuren 483
 - 23.3.2 Chemische Synthese von L-Aminosäuren 486
 - 23.3.3 Nachweis von Aminosäuren mit Ninhydrin 487
 - 23.3.4 Struktur von Peptiden 488
 - 23.3.4.1 α -Helix, β -Faltblatt 489
 - 23.3.5 Primär-/Sekundär-/Tertiär-/Quartärstruktur 489
 - 23.3.6 Sequenzauflklärung von Proteinen 490
 - 23.3.6.1 Edman-Abbau 491
 - 23.3.6.2 Spaltreaktionen für Peptide 491
 - 23.3.7 Peptid-Synthese 492
 - 23.3.8 Spezifische Blockierung von Seitengruppen 493
 - 23.3.8.1 Diisopropylfluorphosphat 493

- 23.3.8.2 Iodessigsäure 493
- 23.3.8.3 *N*-Ethylmaleinimid 494
- 23.3.8.4 Dinitrofluorbenzol, Bernsteinsäureanhydrid 494
- 23.3.8.5 2,3-Butandion 494
- 23.3.8.6 Diazomethan, Glycinmethylester 495
- 23.3.8.7 Tetranitromethan 495
- 23.3.8.8 Diethylpyrocarbonat 495
- 23.3.8.9 Photoaffinitätsmarkierung 495
- 23.4 Terpene und Steroide 496
- 23.4.1 Terpene 496
- 23.4.2 Steroide 499
- 23.5 Lipide 504
- 23.5.1 Fette und Öle 504
- 23.5.2 Die Lipid-Doppelschicht 507
- 23.5.2.1 Ionophore 507
- 23.5.3 Glycerophospholipide 508
- 23.5.3.1 Plasmalogene 509
- 23.5.3.2 Sphingolipide 509
- 23.5.4 Wachse 510
- 23.5.5 Prostaglandine 511
- 23.6 Niedermolekulare Naturstoffe als Wirkstoffe 511

- 24 Organische Reaktionen in biologischen Systemen 513**
- 24.1 Grundsätzliche Überlegungen 513
- 24.2 Energetische Situation 515
- 24.2.1 Polyphosphate 515
- 24.2.1.1 Chemiosmotische Theorie 516
- 24.2.2 Redoxäquivalente 516
- 24.3 C–C-Verknüpfungen in der Zelle 517
- 24.3.1 Aldol-Reaktionen 517
- 24.3.1.1 Schiff-Base-Aldolasen (Klasse I-Aldolasen) 517
- 24.3.1.2 Zink-Aldolasen (Klasse II-Aldolasen) 518
- 24.3.2 Benzoin-Reaktionen 518
- 24.3.3 Claisen-Kondensationen und verwandte Reaktionen 520
- 24.3.3.1 Claisen-Kondensationen mit Acetyl-CoA 520
- 24.3.3.2 Malonyl-CoA 521
- 24.3.3.3 Synthese von Aminolävulinat/3-Oxidihydrospingosin 522
- 24.3.4 Carboxylierungen 523
- 24.3.4.1 Carboxylierungen mit Biotin 523
- 24.3.4.2 Rubisco 523
- 24.3.4.3 Carboxylierung in der Purin-Synthese 524
- 24.3.5 Mannich-Reaktionen 524
- 24.3.6 Decarboxylierungen in der Zelle 525
- 24.3.6.1 Aktivierung durch Decarboxylierung 525
- 24.3.6.2 α -Decarboxylierung 526

- 24.3.6.3 β -Decarboxylierung 528
- 24.3.6.4 Decarboxylierungen bei Thio-Claisenreaktionen 529
- 24.3.6.5 Synthese von Isopentenylidiphosphat 529
- 24.3.6.6 Decarboxylierung von Orotidin 529
- 24.4 Oxidations- und Reduktionsreaktionen 530
- 24.4.1 Transaminierung 530
- 24.4.2 Redoxsysteme 531
- 24.4.2.1 NAD(P)⁺/NAD(P)H 532
- 24.4.2.2 FAD/FADH₂ 535
- 24.4.2.3 Coenzym Q 537
- 24.4.3 Kopplung von mehreren Redoxsystemen 537
- 24.4.4 Oxidation und Gruppenübertragung 538
- 24.4.5 Atmung 539
- 24.4.6 Oxidation von Arachidonsäure 540
- 24.5 Sonstige Reaktionen 540
- 24.5.1 Synthese von Thioestern, Estern und Säureamiden 540
- 24.5.1.1 Synthese von Thioestern 540
- 24.5.1.2 Synthese von Estern 541
- 24.5.1.3 Synthese von Säureamiden 541
- 24.5.2 Synthese von Phosphorsäure-Derivaten 543
- 24.5.2.1 Synthese von Diphosphaten 543
- 24.5.2.2 Synthese von Phosphorsäureestern/DNA-Synthese 544
- 24.5.3 Nucleophile Substitutionen 545
- 24.5.3.1 S-Adenosylmethionin, SAM 545
- 24.5.3.2 Tetrahydrofolat 545
- 24.5.3.3 Glykogen-Aufbau und Glykogen-Abbau –
Bildung und Hydrolyse von Acetalen 546
- 24.5.3.4 Purin-Biosynthese 547
- 24.5.4 Eliminierungen 548
- 24.5.4.1 Wassereliminierungen 548
- 24.5.4.2 Eliminierung von Aminen 549
- 24.5.5 Addition an Doppelbindungen 549
- 24.5.5.1 Wasseraddition 549
- 24.5.5.2 Addition von Carbokationen 550
- 24.5.6 Radikalische Reaktionen 550
- 24.5.7 Isomerisierungen und Umlagerungen 552
- 24.5.7.1 Pericyclische Umlagerungen 552
- 24.5.7.2 Wagner-Meerwein-Umlagerungen 552
- 24.5.7.3 Isomerisierungen von Doppelbindungen 553
- 24.5.7.4 Lobry-de-Bruyn-van-Ekenstein-Umlagerung 553
- 24.5.7.5 Racemisierungen und Konstitutionsisomerisierungen 554

25	Grundlagen des Stoffwechsels	557
25.1	Glykolyse	557
25.1.1	Gluconeogenese	559
25.1.2	Glykogen	559
25.2	Citronensäure-Cyclus	560
25.3	Fettsäure-Aufbau und -Abbau	562
25.3.1	Abbau ungeradzahliger Fettsäuren	563
25.4	Pentosephosphat-Weg	564
25.5	Calvin-Cyclus	566
25.5.1	Photorespiration	568
25.6	Harnstoff-Cyclus	568
26	Sonstige biochemische Aspekte	571
26.1	Ausgewählte Biosynthesen	571
26.1.1	Biosynthese der Aminosäuren	571
26.1.2	Biosynthese der Nucleinsäurebausteine	573
26.1.2.1	Purin-Biosynthese	573
26.1.2.2	Pyrimidin-Biosynthese	575
26.1.3	Häm-Biosynthese	576
26.1.4	Cholesterol-Biosynthese	577
26.2	Hemmstoffe für Proteine	580
26.3	Hormone und Neurotransmitter	582
26.4	Ausgewählte Arbeitsmethoden der Molekularbiologie	583
26.4.1	Polymerase-Kettenreaktion	583
26.4.2	Aptamer-Selektion – das SELEX-Verfahren	586
26.4.3	Selektion von Peptiden nach Szostak	588
26.4.4	DNA-Sequenzierung	589
26.4.5	Restriktionsendonucleasen	591
26.4.6	Plasmide als Klonierungsvektoren	592
26.4.7	Protein-Nachweise	594
26.4.8	Affinitätsreinigung	595
26.4.9	Grüne und andere fluoreszierende Proteine	595
27	Anhang I: Trivialnamen	597
28	Anhang II: Verwendete Abkürzungen	609
29	Anhang III: Literatur	611
30	Anhang IV: Chemie im Internet (auch zu finden unter „Basiswissen-Chemie.de“) sowie Giftnotrufnummern	625
31	Sachverzeichnis	629